PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C08F 4/02, 10/00, B01J 37/02

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/05277

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

3. Februar 2000 (03.02.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/04906

A1

(22) Internationales Annieldedatum:

13. Juli 1999 (13.07.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 33 170.3

23. Juli 1998 (23.07.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; D-55116 Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, David [DE/DE]; Am Petzenberg 2, D-67725 Breunigweiler (DE). BIDELL, Wolfgang [DE/DE]; Dahlienstrasse 19, D-67112 Mutterstadt (DE). MOLL, Ulrich [DE/FR]; Chemin des Oullières, F-13410 Lambesc (FR). RÖSCH, Joachim [DE/DE]; Friesenstrasse 16, D-67063 Ludwigshafen (DE). LANGHAUSER, Franz [DE/DE]; Haagweg 18, D-67152 Ruppertsberg (DE). HINGMANN, Roland [DE/DE]; Stahlbühlring 54, D-68526 Ladenburg (DE). GREGO-RIUS, Heike [DE/DE]; Oberstrasse 31a, D-56288 Bubach (DE). SULING, Carsten [DE/DE]; Albrecht-Dürer-Ring 20c, D-67227 Frankenthal (DE). SCHWEIER, Günther Friedrich-Pietzsch-Strasse 14, [DE/DE]; Friedelsheim (DE).

(74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING Λ SUPPORTED CATALYST WHICH CONTAINS METAL, OR A SUPPORTED CATALYS'I' CONSTITUENT BY IMPREGNATING A SUPPORTING MATERIAL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES METALLHALTIGEN TRÄGERKATALYSATORS ODER EINER TRÄGERKATALYSATORKOMPONENTE DURCH TRÄNKUNG EINER TRÄGERSUBSTANZ

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing a supported catalyst which contains metal, or a supported catalyst constituent which contains metal by impregnating a supporting material with an impregnating solution containing the metal constituent, whereby the impregnating solution flows through the supporting material.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen Trägerkatalysators oder einer metallhaltigen Trägerkatalysatorkomponente durch Tränkung einer Trägersubstanz mit einer Tränklösung, die die Metallkomponente enthält, wobei die Tränklösung die Trägersubstanz durchströmt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL AM AT AU AZ BA BBE BF BG BJ BR CA CF CCI CM CN CU CZ DE DK EE	Albanien Armenien Österreich Australien Aserbaidschan Bosnien-Herzegowina Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Brasilien Belarus Kanada Zentralafrikanische Republik Kongo Schweiz Côte d'Ivoire Kamerun China Kuba Tschechische Republik Doutschland Dänemark Estland	ES FI FR GB GE GH GN HU IE IL IS IT JP KE KG KP KR LC LI LK LR	Spanien Finnland Frankreich Gabun Vereinigtes Königreich Georgien Ghana Guinea Griechenland Ungarn Irland Israel Island Italien Japan Kenia Kirgisistan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea Kasachstan St. Lucia Liechtenstein Sri Lanka Liberia	LS LT LU LV MC MD MG MK MN MR MN NE NL NO NZ PL PT RO RU SE SG	Lesotho Litauen Luxemburg Lettland Monaco Republik Moldau Madagaskar Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien Mali Mongolei Mauretanien Malawi Mexiko Niger Niederlande Norwegen Neuseeland Polen Portugal Rumanien Russische Föderation Sudan Schweden Singapur	SI SK SN SZ TD TG TJ TM TR TT UA UG US VN YU ZW	Slowenien Slowakei Senegal Swasiland Tschad Togo Tadschikistan Turkmenistan Thrikei Trinidad und Tobago Ukraine Uganda Vereinigte Staaten von Amerika Usbekistan Vicinam Jugoslawien Zimbabwe
--	---	--	---	--	---	--	---

Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen Trägerkatalysators oder einer Trägerkatalysatorkomponente durch Tränkung einer Trägersubstanz

5

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen Trägerkatalysators oder einer 10 Trägerkatalysatorkomponente durch Tränkung einer Trägersubstanz.

Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein metallhaltiger Trägerkatalysator oder eine metallhaltige Trägerkatalysatorkomponente, erhältlich nach diesem Verfahren, ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren, welchen Monomere mit C-C-Doppel-und/oder C-C-Dreifachbindung zugrunde liegen, sowie die Verwendung des metallhaltigen Katalysators zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff oder Kohlenstoff-Heteroatom-Kovalenzbindungen.

. 20

Trägerkatalysatoren sind bekannt und finden in weiten Bereichen der Technik ihre Anwendung. Beispielsweise werden sie in Verfahren zur Herstellung niedermolekularer organischer Chemikalien und Zwischenprodukte eingesetzt.

25

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet von metallhaltigen Trägerkatalysatoren ist die Herstellung von Polymeren insbesondere Polyolefinen und Styrolpolymeren. Vorzugsweise wird hierbei in der Gasphase oder in Suspension polymerisiert. Die

- 30 verwendeten Katalysatoren sind beispielsweise Ziegler-Katalysatoren oder Metallocenkatalysatoren. Als Metallocenkatalysatoren werden im folgenden solche verstanden, welche einen Metall-komplex, vorzugsweise Übergangsmetallkomplex enthalten, der mindestens einen Liganden trägt, welcher wiederum eine Cyclopen-
- 35 tadienyltyp-Struktureinheit enthält. Beispiele für solche verbrückten und unverbrückten Liganden sind substituierte und unsubstituierte Cyclopentadienylliganden, substituierte und unsubstituierten Indenylliganden oder substituierte oder unsubstituierte Fluorenylliganden. Metallkomplexe mit derartigen
- 40 Liganden sind bekannt und beispielsweise in J. Macromol Sci Rev. Macromol Chem. Phys., C34, Seite 439 514 (1994) beschrieben.

Verfahren zur Herstellung von metallhaltigen Trägerkatalysatoren 45 sind bekannt. Hierbei wird angestrebt, daß

2

- a) alle Trägerpartikel mit dem Übergangsmetall beladen werden,
 daß
- b) innerhalb der beladenen Trägerpartikel keine Konzentrations 5 unterschiede der Metallkomponente auftreten und
 - c) daß alle Partikel die gleiche Konzentration an Metallkomponente haben (mg Metall/Menge Partikel).
- 10 Nach derzeitigem Kenntnisstand sollte ein solcher Idealkatalysator beispielsweise für die Olefinpolymerisation gut geeignet sein, da er unter anderem kein Zusammensintern der Polymerisatkörner im Reaktor (Brockenbildung) und keine Überhitzung der Katalysatorpartikel mit dadurch bedingter Desaktivierung des
 15 Katalysators aufweist.

Nach einer bekannten Methode können beispielsweise Metallocen-Trägerkatalysatoren durch Zusammenfügen einer metallocenhaltigen Lösung mit der Trägersubstanz, Rühren der Suspension und Entfer

- 20 nen des Lösungsmittels bei Unterdruck erhalten werden (WO-A 94/28034). Das Lösungsvolumen der Tränklösung ist hier viel größer als das Porenvolumen der unbehandelten Trägersubstanz, so daß eine gut rührbare Suspension entsteht. Mit diesem Verfahren kann wohl die Metallocenkomponente vollständig auf den Träger
- 25 aufgebracht werden, jedoch führt der Katalysator, besonders bei hoher Beladung, im Polymerisationsprozeß zu Schwierigkeiten, wie Brockenbildung.

In einem weiteren Trägerungsverfahren für Metallocenkatalysatoren 30 wird die Metallocentränklösung mit der Trägersubstanz vereinigt, wobei das Volumen der Tränklösung höchsten so groß ist wie das Porenvolumen der Trägersubstanz. Hierbei entsteht eine pastöse Masse von der das Lösungsmittel entfernt wird (WO-A 94/14856). Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, daß die Beladung der Träger-

- 35 substanz mit schwer löslichen Metallocenen, bedingt durch die kleine Lösungsmittelmenge, unbefriedigend ist, die Produktivität des Katalysators gering und die Wirtschaftlichkeit des Polymerisationsverfahrens noch unbefriedigend ist.
- 40 In einer dritten Trägerungsmethode wird das Metallocen, welches in einem guten Lösungsmittel gelöst ist mit einem schlechten Lösungsmittel in Gegenwart der Trägersubstanz auf deren Oberfläche und in deren Poren ausgefällt (EP-A 0 295 312, WO 98/01481). Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, daß man große
- 45 Mengen Fällungslösungsmittel (Nichtlöser) braucht, um die Metallocenkomponente auf und in der Trägersubstanz abzuscheiden. Zur Herstellung von Katalysatoren ist man in der Praxis darauf

angewiesen die Nichtlöser-Menge zu beschränken, dadurch wertvolle Metallocenkomponente in Lösung zu belassen und daher für die Trägerung zu verlieren. Dieses Verfahren ist bezüglich der Raum-Zeit-Ausbeute an Katalysator und Wirtschaftlichkeit unbefriedi- 5 gend.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde ein wirtschaftlicheres Verfahren zur Herstellung von metallhaltigen Trägerkatalysatoren, insbesondere Metallocenkatalysatoren zur 10 Verfügung zu stellen welches hohe Raum-Zeit-Ausbeuten hat. Das Verfahren sollte universell verwendbar sein, das heißt sehr unterschiedlich lösliche Metallocenkomplexe, insbesondere schlechter lösliche Metallocenkomplexe, sollten noch zu einer hohen Beladung des Trägerkatalysators führen. Weiterhin sollte 15 der Katalysator, insbesondere der Metallocenkatalysator, die Metallkomponente in einer derartigen Verteilung über das Volumen der Trägerpartikel enthalten, daß er hohe Katalysatorproduktivitäten (g Polymer/ g Katalysatorfeststoff) bei guter Polymerisatmorphologie liefert (praktisch keine Brocken- und Feinststaubbil-20 dung). Weiterhin sollte ein verbesserter Katalysator, sowie verbesserte Polymerisationsverfahren und Syntheseverfahren für niedermolekulare organische Verbindungen unter Verwendung des verbesserten Katalysators zur Verfügung gestellt werden.

25 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen Trägerkatalysators oder einer metallhaltigen Trägerkatalysatorkomponente durch Tränkung einer Trägersubstanz mit einer Tränklösung, die die Metallkomponente enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Tränklösung die Trägersubstanz durchströmt gefunden, ein metallhaltiger Trägerkatalysator, erhältlich nach diesem Verfahren, ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren, welchen Monomeren mit C-C-Doppelbindung und/oder C-C-Dreifachbindung zugrunde liegen, durch Polymerisation dieser Monomeren in Gegenwart eines metallhaltigen Trägerkatalysators, der erhältlich ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und die Verwendung eines metallhaltigen Trägerkatalysators, der erhältlich ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kovalenzbindungen oder Kohlenstoff-Heteroatom-Kovalenzbindungen gefunden.

Als Metallkomponente des erfindungsgemäßen Verfahrens oder Katalysators kommen generell alle Hauptgruppen- oder Übergangsmetallverbindungen in Frage, welche in organischen Lösungsmitteln oder Wasser oder deren Gemisch praktisch vollständig löslich oder/und fein dispergierbar sind.

Gut geeignete Hauptgruppenmetallverbindungen sind beispielsweise Halogenide, Sulfate, Nitrate C_1 - C_{10} -Alkyle, C_6 - C_{20} -Aryle, C_1 - C_{10} -Alkoxide, C_6 - C_{20} -Aryloxide von Metallen oder Halbmetallen der 1. bis 5. Hauptgruppe des Periodensystems.

Gut geeignete Übergangsmetallverbindungen sind beispielsweise Halogenide, Sulfate, Nitrate C_1 - C_{10} -Alkyle, C_6 - C_{20} -Aryle, C_1 - C_{10} -Alkoxide, C_6 - C_{20} -Aryloxide der Übergangsmetalle.

10 Vorzugsweise verwendet man Organoübergangsmetallverbindungen wie Verbindungen A) als Metallkomponente.

Gut geeignete Übergangsmetallverbindungen A) sind zum Beispiel Übergangsmetallkomplexe mit einem Liganden der allgemeinen 15 Formeln F-I bis F-IV

40 wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus den Elementen Ti, Zr, Hf, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt oder ein Element der Seltenerd-Metalle. Bevorzugt sind hierbei Verbindungen mit Nickel, Eisen, Kobalt und Palladium als Zentralmetall.

E ist ein Element der Gruppe 15 des Periodensystems der Elemente (5. Hauptgruppe), bevorzugt N oder P, wobei N besonders bevorzugt ist. Die beiden Atome E in einem Molekül können dabei gleich oder verschieden sein.

Die Reste \mathbb{R}^{1A} bis \mathbb{R}^{19A} , die gleich oder verschieden sein können, stehen dabei für folgende Gruppen:

RlA und R4A:

10

unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoffoder substituierte Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt sind dabei Kohlenwasserstoffreste bei denen das dem Element E benachbarte Kohlenstoffatom mindestens mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist.

15

R^{2A} und R^{3A}:

unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, $R^{2\lambda}$ und $R^{3\lambda}$ können auch zusammen ein Ringsystem bilden in dem auch ein oder mehrere Heteroatome vorhanden sein können.

20

R6A:

für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,

R5A:

für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,

25

R6A und R5A

R8A.

können auch zusammen ein Ringsystem bilden. für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,

R9A:

30

für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,

R^{8A} und R^{9A}

R7A:

können auch zusammen ein Ringsystem bilden. unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, zwei R^{7A} können auch zusammen ein

35

Ringsystem bilden. n ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 bevorzugt 2 oder 3.

R10A und R14A.

unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste

 $40~{
m R^{11A},R^{12A}}$ und ${
m R^{13A}:unabhangig}$ voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, hierbei können auch zwei oder mehr Reste R^{11A} , R^{12A} und R^{13A} zusammen ein Ringsystem bilden.

45 R15A und R18A:

unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste⁻

```
R16A und R17A:
                      unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlen-
                      wasserstoff- oder substituierte Kohlenwasser-
                      stoffreste
     R19A:
                      ein organischer Rest, der ein 5- bis
   5
                      7-gliedriges substituiertes oder unsubsti-
                      tuiertes, insbesondere ungesättigtes oder aroma-
                      tisches heterocyclisches Ringsystem bilden kann.
    Besonders geeignete Verbindungen F-I bis F-IV sind z.B.:
 10 Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-
    dichlorid
    Di(di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlo-
    Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-dimethyl-diazabutadien-palladium-dime-
 15 thyl
    Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dime-
    thyl
    Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-
    dichlorid
20 Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlo-
    rid
   Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-di-
   methyl
25 Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dime-
   thyl
   Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dichlo-
   rid
   Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid
30 Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl
   Di(2-methyl-phenyl)-2,3--dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl
   Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dichlorid
   Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid
   Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl
35 Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl
   Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphten-palladium-dichlorid
   Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphten-nickel-dichlorid
   Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphten-palladium-dimethyl
   Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphten-nickel-dimethyl
40 1,1'-DipyridyI-palladium-dichlorid
   1,1'-Dipyridyl-nickel-dichlorid
   1,1'-Dipyridyl-palladium-dimethyl
   1,1'-Dipyridyl-nickel-dimethyl
```

Besonders geeignete Verbindungen F-V sind solche, die in J. Am. Chem. Soc. 120, S. 4049 ff. (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 beschrieben sind.

5 Besonders gut geeignete Übergangsmetallverbindungen A) sind weiterhin solche mit mindestens einem Cyclopentadienyltyp-Liganden, die gemeinhin als Metallocenkomplexe (zwei und mehr Cyclopentadienyltyp-Liganden) oder Halbsandwich-Komplexe (ein Cyclopentadienyltyp-Ligand) bezeichnet werden. Hierbei eignen sich besonders solche der allgemeinen Formel I,

R³ R² R¹ MX,

15

20

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M

X

Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,

25

Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $-OR^6$ oder $-NR^6R^7$,

30

eine ganze Zahl zwischen 1 und 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

35 wobei

n

R6 und R7

 C_{1} — bis C_{10} —Alkyl, C_{6} — bis C_{15} —Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten,

40

R¹ bis R⁵ Wassersto

Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende

gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können oder $\mathrm{Si}\left(\mathbb{R}^{8}\right)_{3}$ mit

R⁸ 5

 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl,

z 10

für X oder
$$\mathbb{R}^{12}$$
 \mathbb{R}^{9} steht,

wobei die Reste

R⁹ bis R¹³

15

Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si $(R^{14})_3$ mit

R14

20

 C_{1} - bis C_{10} -Alkyl, C_{6} - bis C_{15} -Aryl oder C_{3} - bis C_{10} -Cycloalkyl,

R17

R17

25

oder wobei die Reste R 4 und Z gemeinsam eine Gruppierung -R 15 -A-bilden, in der

40

=
$$BR^{16}$$
, = AlR^{16} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2 , = NR^{16} , = CO, = PR^{16} oder = $P(O)R^{16}$ ist,

R17

45 wobei

R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine $C_1 \cdot C_{10} \cdot \text{Alkyl-gruppe}$, eine $C_1 \cdot C_{10} \cdot \text{Fluoralkylgruppe}$, eine $C_6 \cdot C_{10} \cdot \text{Fluorarylgruppe}$, eine $C_6 \cdot C_{10} \cdot \text{Arylgruppe}$, eine $C_1 \cdot C_{10} \cdot \text{Alkoxygruppe}$, eine $C_2 \cdot C_{10} \cdot \text{Alkenyl-gruppe}$, eine $C_7 \cdot C_{40} \cdot \text{Arylalkylgruppe}$, eine $C_8 \cdot C_{40} \cdot \text{Arylalkenylgruppe}$ oder eine $C_7 \cdot C_{40} \cdot \text{Alkyl-arylgruppe}$ bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

10

5

M²

Silicium, Germanium oder Zinn ist,

15 A

-0-, -s-, NR^{19} oder PR^{19} bedeuten,

mit

R19

C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl,

C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R²⁰)₃,

R20

20

Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, das seinerseits mit C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl

oder wobei die Reste R^4 und R^{12} gemeinsam eine Gruppierung - R^{15} -bilden.

Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel I sind

30

 R^3 R^2 R^4 R^5 MX_{n+1}

35

4.0

40

$$R^3$$
 R^2
 R^4
 R^5
 R^1
 R^{13}
 R^9
 R^{11}
 R^{10}

- WO 00/05277

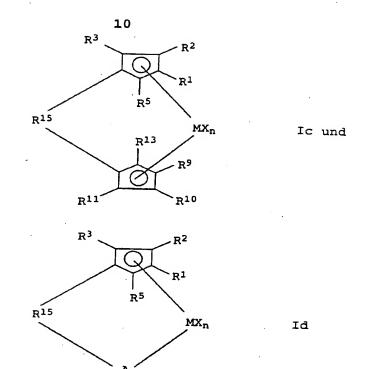
5

10

15

20

PCT/EP99/04906



bevorzugt.

25 Die Reste X können gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.

Von den Verbindungen der Formel la sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

30

M Titan, Zirkonium oder Hafnium,

X Chlor, C₁-bis C₄-Alkyl oder Phenyl,

35 n die Zahl 2 und

 R^1 bis R^5 Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel Ib sind als bevorzugt diejenigen 40 zu nennen, bei denen

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht,

X Chlor, C₁-bis C₄-Alkyl oder Phenyl,

n die Zahl 2,

11

 R^1 bis R^5 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder $Si(R^8)_3$,

 R^9 bis R^{13} Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder $Si(R^{14})_3$ bedeuten.

5

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel Ib geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u.a.:

10 Bis (cyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid,
Bis (pentamethylcyclopentadienyl) -zirkoniumdichlorid,
Bis (methylcyclopentadienyl) -zirkoniumdichlorid,
Bis (ethylcyclopentadienyl) -zirkoniumdichlorid,
Bis (n-butylcyclopentadienyl) -zirkoniumdichlorid und

15 Bis (trimethylsilylcyclopentadienyl) -zirkoniumdichlorid

sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Von den Verbindungen der Formel Ic sind diejenigen besonders geeignet, in denen

20

30

 R^1 und R^9 gleich sind und für Wasserstoff oder C_{1^-} bis C_{10} -Alkylgruppen stehen,

R⁵ und R¹³ gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, 25 Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen,

 \cdot R^2 , R^3 , R^{10} und R^{11} die Bedeutung

 $m R^3$ und $m R^{11}$ $m C_1-$ bis $m C_4-Alkyl$ $m R^2$ und $m R^{10}$ Wasserstoff

haben oder zwei benachbarte Reste R^2 und R^3 sowie R^{10} und R^{11} gemeinsam für 4 bis 20 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium und

M² für Silicium
45

X für Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl stehen.

12

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen Ic sind $\mathbf{u}.\mathbf{a}.$

Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,

- 5 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid, Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
- 10 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
- 15 Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(-2-tert.butylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid, Dimethylsilandiylbis(-3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
- 20 Dimethylsilandiylbis(-3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(-2-ethylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,
- 25 Methylphenylsilandiylbis (2-ethylbenzindenyl) zirkoniumdichlorid, Methylphenylsilandiylbis (2-methylbenzindenyl) zirkoniumdichlorid, Diphenylsilandiylbis (2-methylbenzindenyl) zirkoniumdichlorid, Diphenylsilandiylbis (2-ethylbenzindenyl) zirkoniumdichlorid, und Diphenylsilandiylbis (-2-methylindenyl) -hafniumdichlorid
 30 sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.
 - Weitere Beispiele für geeignete Komplexverbindungen Ic sind u.a. Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-phenylindenyl)zirkonium-dichlorid,
- 35 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-[1-naphthylindenyl])zirkonium-dichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdich-
- Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkonium-40 dichlorid, Dimethylsilandiylbis-(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis-(2-methyl-4-(para-4-butyl)-phenylindenyl)zirkondichlorid, sowie die entsprechenden Dimethylzir-koniumverbindungen.
- 45 Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel Id sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

M für Titan oder Zirkonium,

X für Chlor, C₁-bis C₄-Alkyl oder Phenyl stehen.

A für — 0 — , — s — , NR¹⁹

15 und

35

R¹ bis R³ und R⁵ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl,
C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder
Si(R⁸)₃ stehen, oder wobei zwei benachbarte
Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der 25 entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist.

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. 30 im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

Es können auch Mischungen verschiedener Metallkomplexe A), insbesondere verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

Die Tränklösung wird in der Regel durch Lösen oder Suspendieren der Metallkomponente, vorzugsweise der Übergangsmetallkomponente, insbesondere der Metallocenkomplexverbindung I und gegebenenfalls anderen Zusatzstoffen, wie Cokatalysatoren, mit Wasser oder

40 vorzugsweise organischen Lösungsmitteln hergestellt. Der Fachmann weiß, welche Metallkomponente er mit Wasser und welche er mit organischen Lösungsmitteln kombinieren kann.

Als organische Lösungsmittel kommen alle diejenigen in Frage in 45 welchen die Metallkomponente praktisch vollständig oder zumindest zu 80 Gew.-% löslich ist. Gut geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise lineare oder cyclische gesättigte, ungesättigte

14

oder vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, C_1 - bis C_{20} -Halogenkohlenwasserstoffe, C_2 - bis C_{20} -Ether, C_1 - bis C_{20} -Alkohole oder C_2 - bis C_{20} -Nitrile.

- 5 Gut geeignete aromatische Lösungsmittel sind C_6 bis C_{20} -Aromaten, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-, m- p-Xylol, die auch teilweise oder vollständig, beispielsweise mit Halogenatomen oder Alkylresten substituiert sein können.
- 10 Weiterhin sind gut geeignet C_5 bis C_{20} -aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, n-Hexan, n-Heptan, iso-Dodecan.

Beispiele für geeignete C_2 - bis C_{20} -Ether sind Diethylether, Di-15 tert-butylether, Diphenylether, 1,4-Dioxan und THF. Beispiele für gut geeignete C_1 - bis C_{20} -Alkohole sind Methanol, Ethanol, n-Butanol, Isopropanol, t-Butanol und Phenol.

Es können auch Mischungen der organischen Lösungsmittel verwendet 20 werden.

Die Tränklösung kann außer dem Lösungsmittel die Metallkomponente als einzige wesentliche Komponente enthalten oder aber die Metallkomponente und gegebenenfalls einen oder mehrere Zusatz-

25 stoffe, wie metalloceniumionenbildende Verbindungen B) und/oder Organometallverbindungen C).

Die Tränklösung kann eine oder mehrere unterschiedliche Metall-komponenten A), vorzugsweise Metallocenkomplexe I, enthalten.

Im Falle der Übergangsmetallverbindungen A), vorzugsweise der Organoübergangsmetallverbindungen A), insbesondere im Falle der Metallocenkomplexe I enthält die Tränklösung vorzugsweise noch metalloceniumionenbildende Verbindungen B) und/oder Organometallverbindungen C) als Zusatzstoffe.

Die metalloceniumionenbildenden Verbindungen B) sind in der Regel neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit starken lewissauren Kationen oder Brönsted-Säuren als Kation, sowie Alumoxane.

Starke, neutrale Lewissäuren als Komponente B) sind Verbindungen der allgemeinen Formel II

 $M^3X^1X^2X^3$

II

45 in der

30

M³ 'ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

 X^1 , X^2 und X^3

für Wasserstoff, C1- bis C10-Alkyl, C6- bis C15-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

10

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel II, in der X^1 , X^2 und X^3 gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

15 Ionische Verbindungen als Komponente B) mit starken lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel III

 $[(Y^{a+})Q_1Q_2...Q_z]^{d+}$

III

20 in denen

Y

ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,

25

 Q_1 bis Q_z

für einfach negativ geladene Reste wie C_1 - bis C_{28} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Aryl-alkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C_1 - bis C_{28} -Alkoxy, C_6 - bis C_{15} -Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

35 a

30

für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

Z

für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,

40

der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindun-

gen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Ionische Verbindungen als Komponente B) mit Brönsted-Säuren als 5 Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

Die Menge an metalloceniumionenbildende Verbindung beträgt bevor10 zugt 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf die Übergangsmetallkomponente A)

Die Komponente B) kann auch ein Aluminoxan sein oder dieses enthalten.

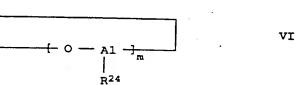
15

Besonders geeignet als kationenbildende Verbindung B) sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel V oder VI

20

A1-[-0-A1-]_m-R24

25



30 wobei R24

eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

- 35 Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US A 4,794,096 beschrieben.
- 40 In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen 45 vorliegen.

Weiterhin können als Komponente B) Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5,391,793 beschrieben, Aminoaluminoxane, wie in der US-A 5,371,260 beschrieben, Aminoaluminoxanhydrochloride, wie in der EP-A 633 264 beschrieben, Siloxyaluminoxane, wie in der EP-A 621 279 beschrieben, oder Mischungen daraus eingesetzt werden.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Übergangsmetallverbindung A) und die oligomere Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall aus der Übergangsmetallverbindung A) im Bereich von 1:1 bis 106:1, vorzugsweise 1:1 bis 104:1, insbesondere im Bereich von 1:1 bis 103:1, liegt.

15

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann als Komponente C) gegebenenfalls noch eine Organometallverbindung, vorzugsweise eine Metallverbindung der allgemeinen Formel IV

20

 $M^{1} (R^{21})_{r} (R^{22})_{s} (R^{23})_{t}$

IV

in der

25 M1

ein Alkali, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

30 R²¹

Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

 $35 R^{22}$ und R^{23}

Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

40 r

45

eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

s und t

ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe r+s+t der Wertigkeit von M^1 entspricht,

18

enthalten. Liegt die Komponente C) zusammen mit A) und/oder B) vor, so ist sie für diesen Fall nicht identisch mit den Komponenten A) und insbesondere B).

5 Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel IV sind diejenigen bevorzugt, in denen

 M^1

Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

10 R^{21} bis R^{23} für C_1 - bis C_{10} -Alkyl stehen.

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel IV sind n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium, n-Butyl-n-heptyl-Magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium, 15 Triethylaluminium und Trimethylaluminium.

Wenn die Komponente C) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer Menge von 800:1 bis 1:1, insbesondere 500:1 bis 50:1 (molares Verhältnis von M^1 aus IV zu Übergangsmetall M aus I) 20 im Katalysatorsystem enthalten.

Enthält die Tränklösung außer dem Lösungsmittel lediglich die Metallkomponente A) als wesentliche Komponente, wird in der Regel die erfindungsgemäße trägerfixierte Katalysatorkomponente

- 25 zunächst isoliert und dann, entweder in Gegenwart der umzusetzenden Substrate, wie Monomere, oder in deren Abwesenheit durch Zusatz der Komponenten B) und/oder C) aktiviert.
- Als Trägermaterialien des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems 30 werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die einen Teilchendurchmesser im Bereich von 0,1 bis 1000 μm aufweisen, bevorzugt von 10 bis 300 μm, insbesondere von 30 bis 70 μm. Geeignete organische Träger sind beispielsweise feinteilige Polymerisate, z.B. feinteiliges Polyethylen oder feinteiliges Poly-
- 35 propylen. Als anorganische Träger sind z.B. Aluminiumtrioxid, Siliziumdioxid, Titandioxid oder deren Mischoxide, Aluminiumphosphat oder Magnesiumchlorid geeignet. Bevorzugt kommen Kieselgele der Formel SiO₂ · a Al₂O₃ zum Einsatz, worin a für eine Zahlim Bereich von 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 0,5, steht. Die
- 40 Trägerpartikel können in granulärer Form sowie sprühgetrocknet in mikroskopischer Form verwendet werden. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich, z.B. Silica Gel 332 der Fa. Grace oder ES 70 X der Fa. Crosfield.
- 45 Bevorzugte anorganische Trägermaterialien sind saure, anorganische Metall- oder Halbmetall-Oxide mit sehr hoher Porosität, die zum Beispiel in der älteren Deutschen Patentanmeldung

197 20 980.7, insbesondere auf Seite 3, Zeilen 45 bis Seite 5, Zeile 11 beschrieben werden.

Die Trägermaterialien können thermisch oder chemisch (z.B. mit 5 Metallalkylverbindungen) vorbehandelt sein, um ein bestimmtes Eigenschaftsprofil des Trägers (z.B. Wasser- und/oder OH-Gruppengehalt) zu erzielen.

Das Porenvolumen der eingesetzten Trägersubstanzen liegt im
10 allgemeinen im Bereich von 0,1 ml/g bis 10,0 ml/g, vorzugsweise
im Bereich von 0,5 ml/g bis 3,0 ml/g. Das Porenvolumen kann nach
der Methode der Stickstoffadsorption nach DIN 66131 oder Quecksilber-Porosimetrie nach DIN 66133 bestimmt werden.

15 Die Trägersubstanzen können durch Ausheizen bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 1200°C, vorzugsweise im Bereich von 80 bis 800°C thermisch getrocknet werden. Sie können zusätzlich oder alternativ durch Einwirkenlassen von Organometallverbindungen der Formel IV, insbesondere Aluminiumtri-C1-C4-alkylen, wie Triiso-

20 butylaluminium und/oder Aluminoxanen der Formel V und/oder VI chemisch vorbehandelt werden.

Vorzugsweise verwendet man Silicagele mit den definierten Kenngrößen als Trägersubstanzen.

25

Das erfindungsgemäße Tränkungsverfahren zeichnet sich unter anderem dadurch aus, daß die Tränklösung, deren Zusammensetzung bereits beschrieben wurde, in einer gerichteten Strömung die Trägersubstanz-Partikel, ebenfalls bereits beschrieben, durch-

30 strömt. Es ergibt sich zum einen eine Strömung zwischen den einzelnen Trägersubstanz-Partikeln, darüber hinaus aber auch eine Strömung durch die Partikel. Hierdurch wird der Stofftransport aus der Tränklösung auf die innere Oberfläche des Trägermaterials verbessert.

35

Im Gegensatz hierzu dringt nach derzeitigem Kenntnisstand bei den eingangs genannten Trägerungsverfahren des Standes der Technik die Tränklösung von allen Seiten gleichmäßig in das Partikel ein, wobei es zur Ausbildung von Konzentrationsgradienten kommt.

40

Das erfindungsgemäße Tränkverfahren kann in verschiedenen Variationen ausgeführt werden. Ein in der Regel säulenförmiges oder zylindrisches oder rohrförmiges Reaktionsgefäß mit Zu-und Ablaufvorrichtung, vergleichbar mit einer "Chromatographiesäule", wird mit der Trägersubstanz bis zu einer bestimmten Höhe gefüllt.

20

Variante A): Die Tränklösung wird auf die Oberfläche des

Trägermaterials gegeben und bei geöffneter Ablaufvorrichtung durch das Trägermaterial

hindurchströmen lassen.

5

10

15

Variante B): Die gesamte Tränklösung wird bei geschlossener

Ablaufvorrichtung auf die Oberfläche des Trägermaterials gegeben, läuft aber noch nicht ab. Die Mischung wird kurz aufgerührt und dann wird die Tränklösung durch das Trägermaterial hindurch-

strömen lassen.

Variante C):

Die gesamte Tränklösung wird auf die Oberfläche des Trägermaterials gegeben. Ein Teil der Tränklösung wird bei geöffneter Ablaufvorrichtung durch das Trägermaterial strömen lassen, dann wir die Ablaufvorrichtung geschlossen, die Mischung gerührt und dann die Tränklösung

vollständig durch das Trägermaterial abgelassen.

20

Bei jeder Variante A) bis C) kann der getränkte Katalysator, vorzugsweise nachdem kein Lösungsmittel mehr abläuft, noch 0,1 bis 100 h, vorzugsweise 0,5 bis 24 h stehen gelassen werden, wobei nach derzeitigem Kenntnisstand das Porenvolumen noch mit 25 der Tränklösung gefüllt ist.

Die Tränklösung fließt in der Regel durch Eigendruck durch die Trägersubstanz hindurch. Es ist jedoch auch möglich einen Druck im Bereich von 1 bis 1000 mbar auf die Flüssigkeitssäule der Tränklösung einwirken zu lassen. Die Fließrate der Tränklösung liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 100,0 ml/(g Trägersubstanz x h), vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 50,0 ml/(g Trägersubstanz x h).

- 35 In der Regel wird der Katalysator oder die Katalysatorvorstufe durch Nachspülen mit einem oder mehreren niedrigsiedenden Lösungsmitteln gewaschen. Bevorzugt sind dabei Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, in denen das oder die Metallocene und/oder die Zusatzstoffe B) und/oder C) schlechter löslich sind als in
- 40 der Tränklösung. Anschließend wird der Katalysator oder die Katalysatorvorstufe als Suspension ausgetragen oder mit üblichen Verfahren, wie Anlegen eines Unterdrucks oder Durchströmen eines Inertgases, wie Stickstoff, getrocknet. Er fällt dann in rieselfähiger Form an.

In der Regel beträgt das Volumen der Tränklösung mindestens das 1.5fache des Porenvolumens des eingesetzten, chemisch unbehandelten Trägers. Vorzugsweise beträgt das Volumen der Tränklösung das dreifache bis 10 fache des Porenvolumens des chemisch unbehandelten Trägers. Das Porenvolumen kann mit der Methode der Stickstoff-Adsorption (DIN 66131) oder Quecksilber Porosimetrie (DIN 66133) bestimmt werden.

Als Trägersubstanz kann auch ein Ziegler-Katalysatorfeststoff,

10 üblicherweise auf Basis Titan oder ein Phillips-Katalysator,
üblicherweise auf Basis Cr, verwendet werden. Derartige
Katalysatoren sind beispielsweise in Angew. Chemie 92, 869 - 87
(1980); EP-A 45975; EP-A 45977; EP-A 86473; EP-A 171200;
EP-A 429937; DE-A 4132894; GB-A 2111066; US 4,220,554;

15 US 4,339,054; US 4,472,524; US 4,473,660; US-A 4,857,613 beschrieben. Wenn ein Ziegler- oder Phillips-Katalysatorfeststoff als Trägermaterial verwendet wird, erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren einen Mehrzentrenkatalysator, in welchem chemisch unterschiedliche Metalle oder Metallkomplexfragmente
20 vorhanden sind.

Im erfindungsgemäßen Tränkverfahren wird üblicherweise die gesamte Tränklösung, gegebenenfalls unter Benutzung der erwähnten Varianten A, B oder C, durch die Trägersubstanz strömen gelassen 25 und der Katalysator isoliert. Das eluierte Lösungsmittel oder die an Komponenten A) bis C) verarmte Tränklösung kann weiterverwendet werden. In der an den Komponenten A) bis C) verarmten Tränklösung kann die ursprüngliche Konzentration der Komponenten A) bis C) wieder hergestellt werden, beispielsweise durch Zusatz der 30 Komponenten oder durch Eindampfen der Lösung (Rezyklierung). Diese Tränklösung kann dann wieder zur Tränkung verwendet werden.

Dieses Verfahren kann kontinuierlich, vorzugsweise jedoch diskontinuierlich betrieben werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Trägerkatalysatoren oder Trägerkatalysatorkomponenten zeichnen sich durch eine unterschiedliche Beladungshöhe der einzelnen Trägersubstanz-Partikel aus, wobei jedoch praktisch keine unbeladenen

- 40 Trägerpartikel nachweisbar sind. Unter der Beladungshöhe wird hierbei die Konzentration der erfindungsgemäß eingesetzten Metallkomponente in den einzelnen Trägerpartikeln verstanden. Das bedeutet, die erhältlichen Trägerkatalysatoren oder Trägerkatalysatorkomponenten setzen sich üblicherweise aus Fraktionen von
- 45 Trägerkatalysatorpartikeln oder Trägerkatalysatorkomponentenpar-

22

tikeln zusammen, welche einen signifikant unterschiedlichen Metallkomponentengehalt haben.

Diesen Sachverhalt nennt man im folgenden Beladungshöhenvertei-5 lung.

Es war überraschend, daß ein solcher "heterogener" (bezogen auf die Metallkomponentenkonzentration der Fraktionen) Träger-katalysator oder Trägerkatalysatorkomponente eine gute Verfah10 renstauglichkeit, beispielsweise bei Polymerisationsverfahren zeigte.

Sowohl die integrale Beladungshöhe, d. h. die Summe der auf dem eingesetzten Trägermaterial aufgebrachten Metallkomponente, als auch die Beladungshöhenverteilung kann in weiten Grenzen durch die Ausgangskonzentrationen an Metallkomponente und gegebenenfalls eingesetzten Zusatzstoffen in der Tränklösung, das eingesetzte Volumen der Tränklösung sowie die Wahl des Lösungsmittels eingestellt werden.

20

Zur Analyse der Beladungshöhenverteilung, vergleiche hierzu
Beispiele 10 und 11, werden zunächst an verschiedenen Stellen der
Fließstrecke der Tränklösung die Beladungshöhe der Katalysatorpartikel gemessen. Für eine empirisch gewählte Funktion vom Typ

25 f(x) = a exp(-bx) + c (mit x: Fließstrecke; f(x): Beladungshöhe

- in μ mol Metallocen (oder Metallkomponente) / g Katalysator) werden die Koeffizienten a, b und c bestimmt, mit denen die Funktion bestmöglich an die Meßpunkte angepaßt ist. Aus diesem mathematischen Zusammenhang von Beladungshöhe und Fließstrecke für den
- 30 Trägerkatalysator erhält man durch Umformen und Normierung eine Verteilungsfunktion P(x) für die Beladungshöhe (x: Beladungshöhe) vom Typ $P(x) = \alpha$ ln (x·c) [α : Normierungskoeffizient] und durch Ableitung die entsprechende (Wahrscheinlichkeits-) Dichtefunktion $p(x) = \alpha/(x-c)$. Mit Hilfe dieser Dichtefunktion kann man dann das 1. Moment (arithmetisches Mittel) μ_1 der Beladungshöhenverteilung,

 $\mu_1 = \langle x \rangle = a \int^b x p(x) dx$

[a: Minimale Beladung, d.h.
Messwert für 50 mm Fließstrecke

40

b: Maximale Beladung, d.h.
Messwert für 0 mm Fließstrecke]

ihre Varianz Var(x),

WO 00/05277

23

 $Var(x) = \langle x^2 \rangle - \mu_1^2$

mit $\langle x^2 \rangle = a \int^b x^2 p(x) dx$ [a,b: s. oben]

die Standardabweichung o

5

 $\sigma = (Var(x))^{0.5}$

und die Schiefe s

10 s = $\langle ((x-\mu_1)/\sigma)^3 \rangle = \sigma^{-3} a^b (x-\mu_1)^3 p(x) dx$ [a,b: s. oben]

bestimmen. Hierfür werden die Integrale numerisch nach der Sehnen-Trapez-Formel berechnet (Schrittweite: 1/10000 des Gesamtintervalls).

15

Bevorzugte metallhaltige Trägerkatalysatoren weisen eine asymmetrische Beladungshöhenverteilung auf. Deren Beladungshöhenverteilung hat eine Standardabweichung von mindestens 1 % des 1. Momentes der Verteilung, sowie eine Schiefe s, die die Bedingung 20 s² > 0,0001 erfüllt. Besonders bevorzugte metallhaltige Trägerkatalysatoren erfüllen die Bedingung s > +0,01.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Trägerkatalysatoren können auch vorpolymerisiert werden.

. 25

Es war überraschend, daß ein solcher "heterogener" (bezogen auf die Metallkomponentenkonzentration der Fraktionen) Träger-katalysator oder Trägerkatalysatorkomponente eine gute Verfahrenstauglichkeit, beispielsweise bei Polymerisationsverfahren zeigte.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem wird im allgemeinen zur Polymerisation von Monomeren mit C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung eingesetzt. Dabei kann die C-C-Doppelbindung oder die 35 C-C-Dreifachbindung oder beide sowohl terminal als auch innenständig, sowohl exocyclisch als auch endocyclisch angeordnet sein. Bevorzugte Monomere mit C-C-Dreifachbindung sind C_2 - bis C_{10} -Alk-1-ine, wie Ethin, Propin, 1-Butin, 1-Hexin und weiterhin Phenylacetylen. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Polymerisati-40 onsverfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von $\text{C}_2\text{-}$ bis C_{12} -Alk-1-enen eingesetzt. Als C_2 - bis C_{12} -Alk-1-ene sind Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, 4-Methyl-pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en oder Oct-1-en sowie vinylaromatische Monomere wie Styrol, p-Methylstyrol oder 2,4-Dimethylstyrol oder Gemische aus 45 diesen C_2 - bis C_{12} -Alk-1-enen bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Homo- oder Copolymerisate des Ethylens oder des Propylens, wobei der Anteil an Ethylen oder an Propylen in den Copolymerisaten

24

mindestens 50 Mol-% beträgt. Bei den Copolymerisaten des Ethylens sind diejenigen bevorzugt, die als weitere Monomere Propylen, But-1-en, Hex-1-en oder Oct-1-en oder deren Mischungen enthalten. Bei den Copolymerisaten des Propylens handelt es sich ins-5 besondere um solche Copolymerisate, die als weitere Monomere Ethylen oder But-1-en oder deren Mischungen enthalten.

Vorzugsweise werden mit dem erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren solche Polymerisate hergestellt, die

10

50 bis 100 Mol-% Ethylen und 0 bis 50 Mol-%, insbesondere 0 bis 30 Mol-% C_3 - bis C_{12} -Alk-1-ene

enthalten.

15

Bevorzugt sind auch solche Polymerisate, die

50 bis 100 Mol-% Propylen,

0 bis 50 Mol-%, insbesondere 0 bis 30 Mol-% Ethylen und 20 0 bis 20 Mol-%, insbesondere 0 bis 10 Mol-% C₄- bis C₁₂-Alk-1-ene

aufweisen.

Die Summe der Mol-% ergibt stets 100.

35 (gerührte Gasphase, Gasphasenwirbelschicht).

25

Die Polymerisation kann in den für die Polymerisation von Olefinen üblichen Verfahren, wie Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührtes Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren, kontinuierlich oder auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Als Lösungsmittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden. Besonders gut geeignete Verfahren zur Herstellung der Polymerisate sind das Suspensionsverfahren und die Gasphasenverfahren

Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührkessel, Schleifenreaktoren oder Wirbelbettreaktoren, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinander 40 geschalteten Reaktoren verwenden kann (Reaktorkaskade).

Die Polymerisation mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von -50 bis 300°C, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 150°C, und bei Drücken in der 45 Regel im Bereich von 0,5 bis 3000 bar, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 80 bar, durchgeführt. Bei den erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren ist es vorteilhaft, die Verweilzeiten der

jeweiligen Reaktionsgemische auf 0,5 bis 5 Stunden, insbesondere auf 0,7 bis 3,5 Stunden, einzustellen. Es können bei der Polymerisation u.a. auch Antistatika sowie Molmassenregler, beispielsweise Wasserstoff, mitverwendet werden.

5

Außer zur Polymerisation läßt sich das erfindungsgemäße Katalysatorsystem auch zur stöchiometrischen oder katalytischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung verwenden, weiterhin zur Reduktion von Carbonylgruppen >C=O, oder Iminogruppen >C=NH mit Kohlen-

- 10 stoffresten, Hydriden oder Amiden sowie in der Diels-Alder-Reaktion und der Hydrierung von ungesättigten Kohlenstoff- Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Heteroatom, und Heteroatom-Heteroatom-Bindungen mit Wasserstoff und/oder Hydriden verwenden.
- 15 In der Regel spielen sich diese Reaktionen im niedermolekularen Bereich ab und führen in der Regel zu Produkten mit einem Molekulargewicht von weniger als ca. 1000.
- Die mit dem erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren erhältli-20 chen Polymerisate können zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern verwendet werden.

Beispiele

25 Alle präparativen Arbeiten wurden nach Standard-Schlenktechniken in inertisierten Glasgefäßen unter N_2 - oder Ar-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Beispiel 1: Chemische Trocknung von granulärem SiO2

30

1000g Kieselgel (SG 332, Mittlerer Durchmesser: 50 μ m, Porenvolumen: 1.75 ml/g, Fa. Grace; 8h bei 180°C im Vakuum (1 mbar) ausgeheizt) wurde in 5 1 Toluol unter N₂-Atmosphäre suspendiert. Bei einer Temperatur von 18°C wurden 7.75 1 (6.83 kg) 1.53 molare

35 Methylaluminoxanlösung (in Toluol, Fa. Witco) über 120 Minuten zugegeben. Anschließend wurde 7 h bei RT nachgerührt, filtriert und der Filterkuchen 2x mit je 2.5 l Toluol gewaschen. Danach wurde die Trägervorstufe im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.35 kg chemisch getrocknete Vorstufe erhalten.

40

Beispiel 2

2.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators (Lösungsvolumen = 1.85-faches des Porenvolumens)

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2cm) wurden 5 g der in Beispiel 1 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.3 ml/g) vorgelegt (ca. 5 cm Schichtdicke). In einem separaten Kolben wurden 72 mg (125 µmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]in-denyl)zirkondichlorid in 12 ml 1 52 ml

- 5 bis(2-methylbenz[e]in-denyl)zirkondichlorid in 12 ml 1.53 molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 30 minutigem Nachrühren wurde die in der Schlenkfritte vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach 1h war die überstehende Lösung abgelaufen und der zurückbleibende
- 10 Trägerkatalysator wurde kurz mit N₂ abgepreßt. Die hierbei ablaufende Tränklösung war nur noch schwach gefärbt und wurde verworfen. Der zurückbleibende Trägerkatalysator war im oberen Abschnitt tief-orange gefärbt, im unteren dagegen nur schwach. Er wurde 4x mit je 5ml Pentan ohne aufrühren gewaschen. Anschließend 15 wurde im N₂-Strom (von oben) getrocknet. Für die Polymerisation

2.2: Polymerisation (11-Autoklav)

20 In einem trockenen, N2-gespülten 1 l-Autoklaven wurden 2.5 mmol Triisobutylaluminium (TiBA; 1.25ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 6mg Stadis[®] 450 (10w-% bez. auf die Katalysatormasse; Stadis[®] 450 ist ein Produkt der Fa. DuPont) wurden 500 ml flüssiges Propen zudosiert. Anschließend

wurden ca. 2g aus dem oberen Bereich der Säule isoliert.

- wurden 60 mg des in Beispiel 2.1 hergestellten Metallocen-Träger-katalysators über eine Schleuse mit N_2 eingeschossen, der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und die Polymerisation bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach 90' wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propens abgebrochen und das Produkt durch ein
- 30 Bodenventil abgelassen. Es wurden 166 g Polypropylengries ohne Grobanteile erhalten (Produktivität: 2765 g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.
- 35 Beispiel 3: Chemische Trocknung von sprühgetrocknetem SiO_2 Nr. I
 - 1000g sprühgetrocknetes Kieselgel (Mittlerer Teilchendurchmesser: 19.8 μm; BET-Oberfläche nach DIN 66131: 333.5 m²; Porenvolumen: 1.66 ml/g; 8 h bei 180°C im Vakuum (1 mbar) ausgeheizt) wurde in
- 40 5 1 Toluol unter N₂-Atmosphåre suspendiert. Bei einer Temperatur von 18°C wurden 7.75 1 (6.83 kg) 1.53 molare Methylaluminoxanlösung (in Toluol, Fa. Witco) über 120 Minuten zugegeben. Anschließend wurde 7 h bei RT nachgerührt, filtriert und der Filterkuchen 2x mit je 2.5 l Toluol gewaschen. Danach wurde die
- 45 Trägervorstufe im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.38 kg chemisch getrocknete Vorstufe erhalten.

Beispiel V1 (Vergleichsbeispiel)

V 1.1: Herstellung eines Metallocen-Trägerkatalysators (Lösungsvolumen = Porenvolumen)

5

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 5 g der in Beispiel 3 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.2 ml/g) vorgelegt (ca. 5 cm Schichtdicke). In einem separaten Kolben wurden 72 mg (125 μ mol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methyl-

- 10 benz[e]in-denyl)zirkondichlorid in 6ml 1.53molarer (bez. auf A1) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 30 minütigem Nachrühren wurde die in der Schlenkfritte vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach ca. 1 h war die überstehende Lösung abgelaufen und der zurückbleibende
- 15 Trägerkatalysator wurde 20 h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit N_2 abgepreßt. Die hierbei ablaufende Tränklösung war farblos und wurde verworfen. Die Vorstufe war nur im oberen Abschnitt beladen (erkennbar an der orangen Färbung). Der untere Teil der Säule war völlig weiß. Er wurde 6x mit je 5 ml
- 20 Pentan ohne aufrühren gewaschen. Anschließend wurde im N_2 -Strom (von oben) getrocknet. Der Katalysator enthielt einen hohen Anteil unbeladener (weißer) Trägerpartikel.

Beispiel 4

- 4.1. Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators (Lösungsvolumen = 4-faches des Porenvolumens)
- In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wur30 den 2.5 g der in Beispiel 3 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen:
 1.2 ml/g) vorgelegt (ca. 2.5cm Schichtdicke). In einem separaten
 Kolben wurden 144 mg (250 µmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]in-denyl)zirkondichlorid in 12ml 1.53molarer (bez. auf Al)
 MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst.
- 35 Nach 30 minütigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe kurz aufgerührt (ca. 30s). Nach ca. 1 h war die überstehende Lösung abgelaufen und der zurückbleibende Trägerkatalysator wurde 20 h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit N₂ abgepreßt. Die hierbei
- 40 ablaufende Tränklösung war schwach-orange gefärbt und wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche tief-orange Färbung des Trägerkatalysators). Er wurde 6 x mit je 5 ml Pentan unter Aufrühren gewaschen. Anschließend wurde im N_2 -Strom (von oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 2.75 g
- 45 Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 42.8 μmol/g ⇒ Metallocen-Ausnutzung: >94 %).

28

4.2: Polymerisation (11-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 48mg Trägerkatalysator aus Beispiel 4.1 wiederholt, wobei 160g Polypropylengries erhalten wurden (Produktivität: 3330g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

Beispiel 5: Chemische Trocknung von sprühgetrocknetem SiO_2 Nr. II

- 10 1000 g sprühgetrocknetes Kieselgel (Mittlerer Teilchendurchmesser: 26 μm; BET-Oberfläche nach DIN 66131: 310m²; Porenvolumen: 1.38 ml/g; 8 h bei 180°C im Vakuum (1 mbar) ausgeheizt) wurde in 5 l Toluol unter N₂-Atmosphäre suspendiert. Bei einer Temperatur von 18°C wurden 7.75 l (6.83 kg) 1.53 molare Methylaluminoxan-
- 15 lösung (in Toluol, Fa. Witco) über 120 Minuten zugegeben.
 Anschließend wurde 7 h bei RT nachgerührt, filtriert und der
 Filterkuchen 2 x mit je 2.51 Toluol gewaschen. Danach wurde die
 Trägervorstufe im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.37 kg chemisch
 getrocknete Vorstufe erhalten.

20

Beispiel 6

6.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators

25

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 10 cm) wurden 100 g der in Beispiel 5 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.0 ml/g) vorgelegt (ca. 5 cm Schichtdicke). In einem separaten Kolben wurden 2880 mg (5 mmol) rac.-Dimethylsilylen-

- 30 bis(2-methylbenz[e]in-denyl)zirkondichlorid in 240 ml 1.53 molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 30 minütigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Das durchlaufende, zunächst farblose, später
- 35 zunehmend orange gefärbte Filtrat (ca. 120 ml) wurde insgesamt viermal zurückgeführt, bis die Vorstufe einheitlich orange gefärbt war. Anschließend wurde der feuchte Trägerkatalysator 48 h lichtgeschützt stehengelassen und dann kurz mit N₂ abgepreßt. Die hierbei ablaufende Tränklösung war orange gefärbt und für den
- 40 Folgeversuch aufbewahrt. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche tief-orange Färbung des Trägerkatalysators). Er wurde 4 x mit je 200 ml Pentan unter Aufrühren gewaschen. Anschließend wurde im N_2 -Strom (von oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 113.9 g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 38.4 μ mol/g \Rightarrow Metal-
- 45 locen-Ausnutzung: 87.5 %).

29

6.2: Polymerisation (11-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 53 mg Trägerkatalysator aus Beispiel 6.1 wiederholt, wobei 268 g Polypropylengries erhalten wurden 5 (Produktivität: 5055 g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

- 6.3. Polymerisation im kontinuierlichen Gasphasenverfahren
- 10 Der in Beispiel 6.1 hergestellte Metallocen-Trägerkatalysator wurde für die kontinuierliche Propen-Homopolymerisation in einem vertikal durchmischten 200 1 Gasphasenreaktor eingesetzt. Der Reaktor enthält ein Bett aus feinteiligem Polymerisat und wurde bei einem konstanten Ausstoß von 20 kg/h betrieben. Der Reaktor-
- 15 druck betrug 24bar und die Reaktortemperatur 60°C. Als Putzalkyl wurden 30 mmol Triisobutylaluminium pro Stunde zugefahren (1-molare Lösung in Heptan). Es wurde ein Polymergries mit einer Schüttdichte von 475 g/l, einer mittleren Partikelgröße von davg. = 1.16 mm und 2 w-% Partikel mit einem Durchmesser d > 2 mm er-
- 20 halten (Polymerdaten: T_m : 147.8°C, $[\eta]$: 2.21dl/g, MFI: 4.2 g/10', X_L : 0.4 w-%). Die Katalysatorproduktivität betrug 6.2 kg PP/g Katalysator.

Beispiel 7

25

7.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators mit recyklierter Tränklösung

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 6 cm)
30 wurden 20 g der in Beispiel 5 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.0 ml/g) vorgelegt (ca. 2.5 cm Schichtdicke) und
vorsichtig mit der bereits in Beispiel 6.1 eingesetzten
Tränklösung überschichtet. Das durchlaufende, zunächst farblose,
später schwach orange gefärbte Filtrat (ca. 80 ml) wurde insge-

- 35 samt viermal zurückgeführt, bis die Vorstufe einheitlich orange gefärbt war. Anschließend wurde der feuchte Trägerkatalysator 96 h lichtgeschützt stehengelassen und dann kurz mit N₂ abgepreßt. Die hierbei ablaufende Tränklösung war schwach-orange gefärbt und wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitli-
- 40 che orange Färbung des Trägerkatalysators). Er wurde 3 x mit je 50 ml Pentan unter Aufrühren gewaschen. Anschließend wurde im N₂-Strom (von Oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 20.7 g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 14.3μmol/g ⇒ Metallocen-Ausnutzung: 5.9 % der in Beispiel 6.1 eingesetzten Menge. Gesamtausnutzung in
- 45 Beispiel 6.1 und 7.1: 93.4 %).

30

7.2: Polymerisation (11-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 59mg Trägerkatalysator aus Beispiel 7.1 wiederholt, wobei 133 g Polypropylengries erhalten wurden 5 (Produktivitāt: 2250 g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

Beispiel V 2 (Vergleichsbeispiel)

10 V 2.1: Herstellung eines Metallocen-Trägerkatalysators analog Wo 94/28034 (niedrige Metallocenbeladung)

In einem trockenen, N_2 -gespülten Glaskolben wurden 57.8 mg (0.1 mmol) rac.-Dimethyl-silylenbis(2-methylbenz[e]indenyl)zir-15 kondichlorid zu 13.2ml Methylaluminoxan-Lösung (1.53 molar bez. auf Al; 10 w-%ige Methylaluminoxan-Lösung in Toluol d. Fa. Witco) gegeben. Nach 30-minútigem Rühren wurden zunächst 10 ml Toluol und dann 10 g des in Beispiel 1 chemisch getrockneten Kieselgels zugegeben. Es wurde nochmals 30 Minuten nachgerührt und dann das 20 Lösungsmittel langsam über 2 h abgezogen. Zurück blieben 11.3 g eines orange-farbenen, gut rieselfähigen Metallocen-Trägerkatalysators (Metallocenausnutzung: 100 %).

V 2.2: Polymerisation (1 1-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 128mg Trägerkatalysator aus Beispiel V 2.1 wiederholt, wobei 215 g Polypropylengries erhalten wurden (Produktivitāt: 1680 g PP/g Katalysator).

- 30 Beispiel V 3 (Vergleichsbeispiel)
 - Herstellung eines Metallocen-Trägerkatalysators analog V 3.1: WO 94/28034 (hohe Metallocenbeladung)
- 35 In einem trockenen, N_2 -gespülten Glaskolben wurden 145 mg (0.25 mmol) rac.-Dimethyl-silylenbis(2-methylbenz[e]indenyl)zirkondichlorid zu 15ml Methylaluminoxan-Lösung (1.53 molar bez. auf Al; 10 w-%ige Methylaluminoxan-Lösung in Toluol d. Fa. Witco) gegeben. Nach 30-minütigem Rühren wurden zunächst 10 ml Toluol 40 und dann 10 g des in Beispiel 1 chemisch getrockneten Kieselgels
- zugegeben. Es wurde nochmals 30' nachgerührt und dann das Lösungsmittel langsam über 2 h abgezogen. Es wurden 11.6 g eines orange-farbenen, gut rieselfähigen Metallocen-Trägerkatalysators erhalten (Metallocenausnutzung: 100 %).

31

V 3.2: Polymerisation (11-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 180mg Trägerkatalysator aus Beispiel V 3.1 wiederholt. Die Polymerisation mußte nach 37' abgebrochen werden, 5 da der Rührer blockiert wurde. Nach dem Ablassen des restlichen Propens ließen sich 74 g Polypropylen mit teilweise grober Morphologie austragen. Nach dem Öffnen des Autoklaven fanden sich weitere 50 g Brocken, die teilweise am Rührer hafteten. Die Autoklavenwand war von einem leichten Belag überzogen 10 (Produktivität: 690 g PP/g Katalysator).

Beispiel V 4 (Vergleichsbeispiel)

V 4.1: Herstellung eines Metallocen-Trägerkatalysators analog 15 WO 94/14856 (Lösungsvolumen ≤ Porenvolumen)

In einem trockenen, N_2 -gespülten Glaskolben wurde 73 mg (0.13 mmol) rac.-Dimethyl-silylenbis(2-methylbenz[e]indenyl)zir-kondichlorid vorgelegt. Anschließend wurde solange toluolische

- 20 Methylaluminoxan-Lösung (1.53molar bez. auf Al; 10 w-%ige Methylaluminoxan-Lösung, Fa. Witco) zugegeben, bis das Metallocen gerade vollständig gelöst war. Hierfür wurden 6 ml benötigt. Nach 30-minütigem Rühren wurde die erhaltene Lösung dann gleichmäßig auf 5g des in Beispiel 1 chemisch getrockneten Kieselgels
- 25 (Porenvolumen: 1.3 ml/g) aufgebracht. Es wurde nochmals 30 Minuten nachgerührt und dann das Lösungsmittel langsam über 2 h abgezogen. Es wurden 5.7 g eines orange-farbenen, gut rieselfähigen Metallocen-Trägerkatalysators erhalten (Metallocenausnutzung: 100 %; 22.2 μmol Zr/g).

30

V 4.2: Polymerisation (1 1-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 167 mg Trägerkatalysator aus Beispiel V 4.1 wiederholt, wobei 167 g Polypropylengries erhalten wurden 35 (Produktivität: 1000 g PP/g Katalysator).

Beispiel 8: Chemische Trocknung von sprühgetrocknetem SiO_2 Nr. III

20 g sprühgetrocknetes Kieselgel (Mittlerer Teilchendurchmesser: 40 45 μm; Spez. Oberfläche: 307 m²; Porenvolumen: 1.53 ml/g; 8 h bei 180°C im Vakuum (1 mbar) ausgeheizt) wurden in 150 ml Toluol unter N₂-Atmosphäre suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden 155 ml (137 g) 1.53 molare (bez. auf Al) Methylaluminoxanlösung (in Toluol, Fa. Witco) langsam zugegeben. Anschließend wurde 12 h bei 45 RT nachgerührt, filtriert und der Filterkuchen zunächst 2 x mit je 50 ml Toluol und anschließend 2 x mit je 50 ml Pentan

32

gewaschen. Danach wurde die Trägervorstufe im Vakuum getrocknet. Es wurden 26.4 g chemisch getrocknete ${\rm SiO_2-Vorstufe}$ erhalten.

Beispiel 9

5

9.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wur10 den 5 g der in Beispiel 8 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen:
1.16 ml/g) vorgelegt (ca. 5 cm Schichtdicke). In einem separaten
Kolben wurden 240 mg (0.42 mmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]in-denyl)zirkondichlorid in 20 ml 1.53 molarer (bez.
auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol)

- 15 gelöst. Nach 30 minütigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Innerhalb von einer Stunde war die überstehende Tränklösung abgelaufen (zunächst farblos, später zunehmend orange gefärbt). Anschließend wurde der feuchte Trägerkatalysator 20h
- 20 lichtgeschützt stehengelassen und dann kurz mit N_2 abgepreßt. Die hierbei ablaufende restliche Tränklösung war orange gefärbt und wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche tief-orange Färbung des Trägerkatalysators). Er wurde 4 x mit je 10 ml Pentan unter Aufrühren gewaschen. Anschließend wurde im
- 25 N₂-Strom (von Oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 5.6 g Träger-katalysator (Zr-Gehalt: 62.5 μ mol/g \Rightarrow Metallocen-Ausnutzung: 84.1 %).
 - 9.2: Polymerisation (10 1-Autoklav)

30

In einem trockenen mit Stickstoff gespülten 10 1-Autoklaven wurden nacheinander 100 g Polypropylengries und 9 ml einer 2-molaren Triisobutylaluminium-Lösung in Heptan und 1 ml einer 2-molaren Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung in Heptan gegeben. An-

- 35 schließend wurden 210 mg des in 9.1 hergestellten Metallocen-Trägerkatalysators im Stickstoffgegenstrom unter Rühren in den Autoklav gefüllt, dieser verschlossen und bei 25°C und einer Rührerdrehzahl von 350 U/min mit 7.0 l flüssigem Propen befüllt. Anschließend wurde die Temperatur schrittweise auf 65°C erhöht,
- 40 wobei der Innendruck auf 26-28 bar anstieg. Dann wurde 90' bei 65°C und 250 300 U/min polymerisiert.

Nach beendeter Polymerisation wurde über 15' auf Atmosphärendruck entspannt und das entstandene Polymerisat im Stickstoffstrom 45 ausgetragen. Es wurden 2589 g Polypropylengries erhalten

33

(Produktivität: 12330 g PP/g Kat.). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

Beispiel V 6 (Vergleichsbeispiel)

5

- V 6.1: Herstellung eines Metallocen-Trägerkatalysators (Fällungsmethode analog WO 98/01481)
- 6.6 g des in Beispiel 8 chemisch getrockneten SiO₂-Trägers wurden
 10 zu einer Lösung von 300 mg) rac.-Dimethylsilylenbis (2-methylbenz[e]indenyl)zirkondichlorid in 68ml 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gegeben und bei RT gerührt. Nach 24 h wurden langsam 165 ml iso-Dodekan zugetropft. Anschließend wurde weitere 2 h gerührt, der orangefarbene Feststoff abfiltriert, zweimal mit je 50 ml Pentan gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Die Ausbeute betrug 8.3 g Metallocen-Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 43.9 μmol/g ⇒ Metallocen-Ausnutzung: 70 %).
- 20 V 6.2: Polymerisation (10 1-Autoklav)

Die Polymerisation wurde analog zu Beispiel 9.2 mit 238 mg des in V 6.1. hergestellten Trägerkatalysators durchgeführt. Es wurden 2870 g Polypropylengries erhalten (Produktivität: 12050 g PP/g Kat.). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

Vergleich von V6 mit Beispiel 9 zeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren zu einer besseren Ausnutzung des Metallocens führt.

30

Beispiel 10

10.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysator

35

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 5 g der in Beispiel 5 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.0 ml/g) vorgelegt (ca. 5 cm Schichtdicke). In einem separaten Kolben wurden 144 mg (250 µmol) rac.-Dimethylsilylen-

- 40 bis(2-methylbenz[e]in-denyl)zirkondichlorid in 12ml 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach dem die überstehende Tränklösung abgelaufen
- 45 war, wurden die farblos abgelaufenen, ersten 5 ml erneut auf die Säule gegeben. Nach dem erneuten Ablaufen der Tränklösung wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20 h lichtgeschützt stehen-

. 34

gelassen. Danach wurde kurz mit N₂ abgepreßt. Die hierbei ablaufende Tränklösung war orange gefärbt und wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche tief-orange Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 3 x mit je 10 ml Pentan ohne Aufrühren gewaschen. Anschließend wurde im N₂-Strom (von Oben) getrocknet und es wurden je eine Katalysatorprobe von der Oberfläche (Probe 10a: Fließstrecke der Tränklösung ca. 0 mm), der Mitte (Probe 10b: Fließstrecke der Tränklösung ca. 25 mm) und dem unteren Bereich unmittelbar oberhalb des Frittenbodens (Probe 10c: Fließstrecke d. Tränklösung ca. 50 mm) genommen. Es wurden folgende Beladungen gefunden:

10a: 0.36 w-% $Zr/g \Rightarrow 39.5 \mu mol Metallocen/g Katalysator 10b: 0.31 w-% <math>Zr/g \Rightarrow 34.0 \mu mol Metallocen/g Katalysator 15 10c: 0.30 w-% <math>Zr/g \Rightarrow 32.9 \mu mol Metallocen/g Katalysator$

Für den durchmischten Katalysator (5.5 g) wurde ein mittlerer Zr-Gehalt von 0.32 w-% bestimmt (35.4 μ mol Metallocen/g Katalysator \Rightarrow Metallocenausnutzung: 78 %).

Aus der gefundenen Beladungshöhenverteilung wurden die Standardabweichung des Mittelwerts und die Schiefe s der Beladungshöhenverteilung für den Trägerkatalysator abgeleitet.

25 Für eine Funktion

20

 $f(x) = a \exp(-bx) + c$ (mit x = Fließstrecke)

wurden die Koeffizienten a, b und c bestimmt, mit denen sich ein 30 Kurvenverlauf durch die drei oben angegebenen Meßpunkte ergibt (Fig. 1). Aus diesem mathematischen Zusammenhang von Beladungshöhe und Fließstrecke für den Trägerkatalysator ergab sich als 1. Moment (arithmetisches Mittel) $\mu_1=34.7~\mu\text{mol/g}$, als Standardabweichung $\sigma=1.76~\mu\text{mol/g}$ (5.1 % bezogen auf μ_1) und als Schiefe 35 s = 1.049.

10.2: Polymerisation (1 l-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 45 mg Trägerkatalysator aus Beispiel 10.1 40 wiederholt, wobei 194 g Polypropylengries erhalten wurden (Produktivität: 4310 g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

35

Beispiel 11

Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysator

- 5 In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 5 g der in Beispiel 5 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.0 ml/g) vorgelegt (ca. 5 cm Schichtdicke). In einem separaten Kolben wurden 240 mg (416 μmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]in-denyl)zirkondichlorid in 20ml 1.53 molarer
- 10 (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach dem die überstehende Tränklösung abgelaufen war, wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 72 h lichtge-
- 15 schützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit N_2 abgepreßt. Die hierbei ablaufende Tränklösung war orange gefärbt und wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche tief-orange Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 3 x mit je 10 ml Pentan ohne Aufrühren gewaschen. Anschließend wurde im
- 20 N₂-Strom (von oben) getrocknet und es wurden je eine Katalysator-probe von der Oberfläche (Probe 11a: Fließstrecke der Tränklösung ca. 0 mm), der Mitte (Probe 11b: Fließstrecke der Tränklösung ca. 25 mm) und dem unteren Bereich unmittelbar oberhalb des Frittenbodens (Probe 11c: Fließstrecke d. Tränklösung ca. 50 mm)
- 25 genommen. Es wurden folgende Beladungen gefunden:

11a: 0.68 w-% $Zr/g \Rightarrow 74.6 \ \mu mol \ Metallocen/g \ Katalysator 11b: 0.49 w-% <math>Zr/g \Rightarrow 53.7 \ \mu mol \ Metallocen/g \ Katalysator 11c: 0.36 w-% <math>Zr/g \Rightarrow 39.5 \ \mu mol \ Metallocen/g \ Katalysator$

Für den durchmischten Katalysator (5.6 g) wurde ein mittlerer Zr-Gehalt von 0.50 w-% bestimmt (54.8 μ mol Metallocen/g Katalysator \Rightarrow Metallocenausnutzung: 74 %).

35 Aus der gefundenen Beladungshöhenverteilung wurden die Standardabweichung des Mittelwerts und die Schiefe s der Beladungshöhenverteilung für den Trägerkatalysator abgeleitet.

Für eine Funktion

40

 $f(x) = a \exp(-bx) + c$ (mit x = Fließstrecke)

45 wurden die Koeffizienten a, b und c bestimmt, mit denen sich ein Kurvenverlauf durch die drei oben angegebenen Meßpunkte ergibt (Fig. 2). Aus diesem mathematischen Zusammenhang von Beladungs-

. WO 00/05277 PCT/EP99/04906

36

höhe und Fließstrecke für den Trägerkatalysator ergab sich als 1. Moment (arithmetisches Mittel) μ_1 = 54,8 μ mol/g, als Standardabweichung σ = 10,1 μ mol/g (18,4 % bezogen auf μ_1) und als Schiefe s = 0,262.

Beispiel 12: Chemische Trocknung von sprühgetrocknetem SiO_2 Nr. IV

1000 g sprühgetrocknetes Kieselgel (Mittlerer Teilchendurchmesser: 46 μm; Spez. Oberfläche: 311 m²; Porenvolumen: 1.56 ml/g; 10 8 h bei 180°C im Vakuum (1 mbar) ausgeheizt) wurde in 5 l Toluol unter N_2 -Atmosphäre suspendiert. Bei einer Temperatur von 18°C wurden 7.75 1 (6.83 kg) 1.53 molare Methylaluminoxanlösung (in Toluol, Fa. Witco) über 120 Minuten zugegeben. Anschließend wurde 7 h bei RT nachgerührt, filtriert und der Filterkuchen 2 x mit je 15 2.5 l Toluol gewaschen. Danach wurde die Trägervorstufe im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.36 kg chemisch getrocknete Vorstufe erhalten.

Beispiel 13

20

13.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) 25 wurden 4.9 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.15ml/g) vorgelegt (ca. 5 cm Schichtdicke). In einem separaten Kolben wurden 59 mg (98µmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-ethylbenz[e]in-denyl)zirkondichlorid in 13 ml 1.53 molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in 30 Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach dem die überstehende Tränklösung abgelaufen war, wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20 h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit N_2 abgepreßt. Die 35 hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die

Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche tief-orange Fårbung des Trågerkatalysators). Es wurde 3 x mit je 100 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im N_2 -Strom (von Oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 5.4 g Trägerkatalysator (Zr-Ge-40 halt: 9.8 μ mol/g \Rightarrow Metallocen-Ausnutzung: 53.8 %).

WO 00/05277 PCT/EP99/04906

37

. 13.2: Polymerisation (1 1-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 140 mg Trägerkatalysator aus Beispiel 13.1 wiederholt, wobei 75 g Polypropylengries erhalten wurden (Produk-5 tivitāt: 535 g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

Beispiel 14

10 14.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Träger. katalysators

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 4.9 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Poren-

- 15 volumen: 1.15 ml/g) vorgelegt (ca. 5 cm Schichtdicke). In einem separaten Kolben wurden 58mg (98 µmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]tetrahydroindenyl)zirkondichlorid in 13ml 1.53 molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde
- 20 die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach dem die überstehende Tränklösung abgelaufen war, wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20 h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit ${\tt N_2}$ abgepreßt. Die hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde
- 25 verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche tief-orange Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 3x mit je 100 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im N_2 -Strom (von Oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 5.35 g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 13.2 μ mol/g \Rightarrow Metallocen-Ausnutzung: 71.8 %).

30

14.2: Polymerisation (1 l-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 160 mg Trägerkatalysator aus Beispiel 14.1 wiederholt, wobei 180 g Polypropylengries erhalten wurden 35 (Produktivität: 1125 g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

Beispiel 15

40 15.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 4.9 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Poren-45 volumen: 1.15ml/g) vorgelegt (ca. 5cm Schichtdicke). In einem separaten Kolben wurden 49 mg (98 µmol) rac.-Ethylenbis(2,4,7-trimethylindenyl)zir-kondichlorid in 13 ml 1.53 molarer WO 00/05277 PCT/EP99/04906

38

(bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach dem die überstehende Tränklösung abgelaufen 5 war, wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20 h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit N₂ abgepreßt. Die hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche tief-orange Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 3 x mit je 100 ml 10 Pentan gewaschen. Anschließend wurde im N₂-Strom (von Oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 5.4 g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 16.4 μmol/g ⇒ Metallocen-Ausnutzung: 90.6 %).

15.2: Polymerisation (1 1-Autoklav)

15

Beispiel 2.2 wurde mit 160 mg Trägerkatalysator aus Beispiel 15.1 wiederholt, wobei 125 g Polypropylengries erhalten wurden (Produktivität: 781 g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

20

Beispiel 16

16.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators

25

In einer inertisierten Schlenkfritte wurden 15 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.15 ml/g) vorgelegt. In einem separaten Kolben wurden 230 mg (375 µmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkondichlorid in 60ml

- 30 1.53 molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach dem die überstehende Tränklösung abgelaufen war, wurde der zurückbleibende Träger-
- 35 katalysator 20 h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit N_2 abgepreßt. Die hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche rote Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 4 x mit je ca. 100ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im N_2 -Strom (von Oben)
- 40 getrocknet. Die Ausbeute betrug 16.4 g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 16.4 μmol/g ⇒ Metallocen-Ausnutzung: 71.9 %).
 - 16.2: Polymerisation (10 l-Autoklav)
- 45 In einem trockenen, N_2 -gespülten 10 1-Autoklaven wurden 30mmol Triisobutylaluminium (TiBA; 15ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Stadis $^{\textcircled{@}}$ 450 (Stadis $^{\textcircled{@}}$

450 ist ein Produkt der Fa. DuPont) wurden 3500g flüssiges Propen zudosiert. Anschließend wurden 750mg des in Beispiel 16.1 hergestellten Metallocen-Träger-Katalysators über eine Schleuse mit N2 eingeschossen, der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und die Polymerisation bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach 90' wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propens abgebrochen und das Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 1610 g Polypropylengries ohne Grobanteile erhalten (Produktivität: 2150 g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des

Beispiel 17

35

17.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators (Beginn Co-Trägerungsreihe, reines Metallocen A))

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 7 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe 20 (Porenvolumen: 1.15 ml/g) vorgelegt. In einem separaten Kolben wurden 81 mg (140µmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]indenyl)zirkondichlorid in 25ml 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte 25 gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach dem die überstehende Tränklösung abgelaufen war, wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit N_2 abgepreßt. Die hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollstän-30 dig beladen (einheitliche Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 4x mit je ca. 100ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im N_2 -Strom (von oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 7.8g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 14.3 μ mol/g \Rightarrow Metallocen-Ausnutzung: 79.4%).

17.2: Polymerisation (10 1-Autoklav)

In einem trockenen, N2-gespülten 101-Autoklaven wurden 30mmol Triisobutylaluminium (TiBA; 15ml einer 2-molaren Lösung in Heptan)

40 vorgelegt. Nach Zugabe von 150mg Stadis[®] 450 (Stadis[®] 450 ist ein
Produkt der Fa. DuPont) wurden 3500g flüssiges Propen zudosiert.
Anschließend wurden 1000mg des in Beispiel 17.1 hergestellten
Metallocen-Träger-Katalysators über eine Schleuse mit N2 eingeschossen, der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und die Polymerisation

45 bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach 90' wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propens abgebrochen und das
Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 2200g Poly-

WO 00/05277 PCT/EP99/04906

40

propylengries ohne Grobanteile erhalten (Produktivität: 2200g PP/g Katalysator).

Polymerdaten: $M_n = 163000g/mol$; $M_w = 291000g/mol$; $M_w/M_n = 1.79$; $5 T_m = 145.5$ °C

Beispiel 18

Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerka-18.1: 10 talysators (Zwei unterschiedliche Metallocene, Coträgerung, Metallocenverhältnis Nr. 1)

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 7 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Poren-15 volumen: 1.15 ml/g) vorgelegt. In einem separaten Kolben wurden 65 mg (113 μ mol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]indenyl)zirkondichlorid und 18 mg (29 μ mol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkondichlorid in 25 ml 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10w-% Methyl-20 aluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach dem die überstehende

- Tränklösung abgelaufen war, wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz ${f 25}$ mit ${f N_2}$ abgepreßt. Die hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 4x mit je ca. 100 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im N_2 -Strom (von Oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 7.8 g Trägerkatalysator (Zr-Ge-
- 30 halt: 16.4 μ mol/g \Rightarrow Metallocen-Ausnutzung: 90.3%).
 - Polymerisation (10 1-Autoklav)

In einem trockenen, N_2 -gespülten 10 l-Autoklaven wurden 30mmol 35 Triisobutylaluminium (TiBA; 15ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Stadis® 450 (Stadis® 450 ist ein Produkt der Fa. DuPont) wurden 3500g flüssiges Propen zudosiert. Anschließend wurden 1100 mg des in Beispiel 18.1 hergestellten Metallocen-Träger-Katalysators über eine Schleuse

- 40 mit N_2 eingeschossen, der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und die Polymerisation bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach 90' wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propens abgebrochen und das Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 1400 g Polypropylengries ohne Grobanteile erhalten
- 45 (Produktivität: 1270g PP/g Katalysator).

. 41

Polymerdaten: $M_n = 169000g/mol$; $M_w = 337000g/mol$; $M_w/M_n = 1.99$; $T_m = 146.2$ °C

Beispiel 19

5

19.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators (Coträgerung Metallocenverhältnis Nr. 2)

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm)
10 wurden 8.9 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.15ml/g) vorgelegt. In einem separaten Kolben wurden 62mg (107μmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]indenyl)zirkondichlorid und 45 mg (72 μmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methyl-2-phenyl-1-indenyl)zirkondichlorid in 32 ml

- 15 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10w-% Methyl-aluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach ca. 1h wurde das abgelaufene Filtrat nochmals zurückgeführt und der Inhalt der Fritte wurde
- 20 kurz aufgerührt. Nach dem erneuten Ablaufen der Tränklösung wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20 h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit N_2 abgepreßt. Die hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche Färbung des Träger-
- 25 katalysators). Es wurde 4x mit je ca. 100 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im N_2 -Strom (von oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 9.8 g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 14.3 μ mol/g \Rightarrow Metallocen-Ausnutzung: 78%).
- 30 19.2: Polymerisation (10 1-Autoklav)

In einem trockenen, N_2 -gespülten 10 l-Autoklaven wurden 30 mmol Triisobutylaluminium (TiBA; 15 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Stadis $^{\oplus}$ 450 (Stadis $^{\oplus}$

- 35 450 ist ein Produkt der Fa. DuPont) wurden 3500g flüssiges Propen zudosiert. Anschließend wurden 710mg des in Beispiel 19.1 hergestellten Metallocen-Träger-Katalysators über eine Schleuse mit N₂ eingeschossen, der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und die Polymerisation bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach 90' wurde die
- 40 Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propens abgebrochen und das Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 1000g Polypropylengries ohne Grobanteile erhalten (Produktivität: 1400g PP/g Katalysator).
- 45 Polymerdaten: $M_n = 192000g/mol$; $M_w = 490000g/mol$; $M_w/M_n = 2.55$; $T_m = 147.0$ °C

42

Beispiel 20

5

20.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators (Coträgerung, Metallocenverhältnis Nr. 3)

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 7g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.15 ml/g) vorgelegt. In einem separaten Kolben wurden

32 mg (55 µmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methyl-

- 10 benz[e]indenyl)zirkondichlorid und 54 mg (86 µmol) rac.-Dimethyl-silylenbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkondichlorid in 25 ml 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10w-% Methyl-aluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vor-
- 15 stufe vorsichtig überschichtet. Nach ca. 1h wurde das abgelaufene Filtrat nochmals zurückgeführt und der Inhalt der Fritte wurde kurz aufgerührt. Nach dem erneuten Ablaufen der Tränklösung wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20 h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit N₂ abgepreßt. Die hierbei ablau-
- 20 fende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche Färbung des Träger-katalysators). Es wurde 4x mit je ca. 100 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im N₂-Strom (von oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 7.7 g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 14.3μmol/g ⇒ Metallocen-Ausnutzung: 78%).
 - 20.2: Polymerisation (10 1-Autoklav)
- In einem trockenen, N₂-gespülten 10 1-Autoklaven wurden 30 mmol 30 Triisobutylaluminium (TiBA; 15 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Stadis[®] 450 (Stadis[®] 450 ist ein Produkt der Fa. DuPont) wurden 3500 g flüssiges Propen zudosiert. Anschließend wurden 660 mg des in Beispiel 20.1 hergestellten Metallocen-Träger-Katalysators über eine Schleuse
- 35 mit N_2 eingeschossen, der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und die Polymerisation bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach 90° wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propens abgebrochen und das Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 960g Polypropylengries ohne Grobanteile erhalten
- 40 (Produktivität: 1450 g PP/g Katalysator).

Polymerdaten: M_n = 225000g/mol; M_w = 646000g/mol; M_w/M_n = 2.88; T_m = 147.6°C

43

Beispiel 21

21.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators (Coträgerung, Metallocenverhältnis Nr. 4)

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 7 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.15ml/g) vorgelegt. In einem separaten Kolben wurden 16 mg (28 μ mol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methyl-

- 10 benz[e]indenyl)zirkondichlorid und 70 mg (111µmol) rac.-Dimethyl-silylenbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkondichlorid in 30 ml 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10w-% Methyl-aluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vor-
- 15 stufe vorsichtig überschichtet. Nach ca. 1 h wurde das abgelaufene Filtrat nochmals zurückgeführt und der Inhalt der Fritte wurde kurz aufgerührt. Nach dem erneuten Ablaufen der Tränklösung wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20 h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit N₂ abgepreßt. Die hierbei
- 20 ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche Färbung des Träger-katalysators). Es wurde 4x mit je ca. 100 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im N₂-Strom (von oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 7.8g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 13.2μmol/g ⇒ Metallocen-Ausnutzung: 74%).
 - 21.2: Polymerisation (10 1-Autoklav)

In einem trockenen, N₂-gespülten 10 l-Autoklaven wurden 30 mmol 30 Triisobutylaluminium (TiBA; 15 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150mg Stadis® 450 (Stadis® 450 ist ein Produkt der Fa. DuPont) wurden 3500 g flüssiges Propen zudosiert. Anschließend wurden 670 mg des in Beispiel 21.1 hergestellten Metallocen-Träger-Katalysators über eine Schleuse mit N₂ eingeschossen, der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und die Polymerisation bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach 90' wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propens abgebrochen und das Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 1000 g Polypropylengries ohne Grobanteile erhalten

Polymerdaten: $M_n = 237000g/mol$; $M_w = 720000g/mol$; $M_w/M_n = 3.04$; $T_m = 148.0$ °C

Beispiel 22

22.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators (Ende der Coträgerreihe, reines Metallocen B)

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 7 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.15 ml/g) vorgelegt. In einem separaten Kolben wurden 88 mg (140 µmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methyl-4-phenyl-1-

- 10 indenyl)zirkondichlorid in 30ml 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach ca. 1h wurde das abgelaufene Filtrat nochmals zurückgeführt
- 15 und der Inhalt der Fritte wurde kurz aufgerührt. Nach dem erneuten Ablaufen der Tränklösung wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20 h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit N₂ abgepreßt. Die hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitli-
- 20 che Fårbung des Trägerkatalysators). Es wurde 4x mit je ca. 100 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im N_2 -Strom (von oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 7.8 g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 13.2 μ mol/g \Rightarrow Metallocen-Ausnutzung: 74%).

25 22.2: Polymerisation (10 1-Autoklav)

In einem trockenen, N₂-gespülten 10 1-Autoklaven wurden 30 mmol Triisobutylaluminium (TiBA; 15 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Stadis[®] 450 (Stadis[®] 30 450 ist ein Produkt der Fa. DuPont) wurden 3500 g flüssiges Propen zudosiert. Anschließend wurden 740mg des in Beispiel 22.1 hergestellten Metallocen-Träger-Katalysators über eine Schleuse mit N₂ eingeschossen, der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und die

- Polymerisation bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach 90' 35 wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propens abgebrochen und das Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 610 g Polypropylengries ohne Grobanteile erhalten (Produktivität: 820 g PP/g Katalysator).
- 40 Polymerdaten: $M_n = 408000 g/mol$; $M_w = 1178000 g/mol$; $M_w/M_n = 2.89$; $T_m = 149.3 ^{\circ}C$
 - Beispiel 23: Chemische Trocknung von SiO2 (Großmaßstab)
- 45 In einem trockenen, N_2 -gespülten 300 l Prozeßfilter wurden 20.1 kg sprühgetrocknetes Kieselgel (Mittlerer Teilchendurchmesser: 46 μm ; Spez. Oberfläche: 311 m^2 ; Porenvolumen: 1.56 ml/g; 8 h bei

130°C im Vakuum (30 mbar) ausgeheizt) vorgelegt und in 751 Toluol suspendiert. Anschließend wurden 124 kg 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10w-% Methylaluminoxan in Toluol) über 2 h so zudosiert, daß die Innentemperatur 35°C nicht überstieg. Nach vollständiger Zugabe wurde bei RT über Nacht nachgerührt, wozu der Prozeßfilter um 180° gedreht wurde.

Am nächsten Tag wurden Lösungsmittel und unumgesetztes MAO unter N2-Druck abfiltriert und der zurückbleibende Feststoff einmal mit 10 601 Toluol gewaschen. Anschließend wurde erneut abfiltriert und das chemisch getrocknete Kieselgel 16 h bei 35-40° Innentemperatur in einem N2-Strom getrocknet.

Beispiel 24

15

24.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators

In einem trockenen, N_2 -gespülten 300 1 Rührbehälter wurden 0.98 kg 20 (1.7 mol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]indenyl)zirkondichlorid vorgelegt und bei RT in 124 kg 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Losung (Fa. Witco: 10w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Zwei Drittel der so erhaltene Lösung wurden auf das im Prozeßfilter mit möglichst ebener Oberfläche vorgelegte, chemisch 25 getrocknete Kieselgel innerhalb von 3h aufgesprüht, wobei der Ablauf des Prozeßfilters geöffnet blieb. Das letzte Drittel der Tränklösung wurde nicht mehr aufgesprüht, sondern direkt von Oben zu der überstehenden Tränklösung dosiert, ohne den vorgelegten Träger aufzuwirbeln. Nach vollständiger Zugabe der Tränklösung 30 wurde der Ablauf geschlossen, der Inhalt 15' aufgerührt und dann über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde der Ablauf wieder geöffnet und die restliche Tränklösung zunächst drucklos, gegen Ende dann unter leichtem $N_2 ext{-}Druck$, abfiltriert. Der zurückbleibende Feststoff wurde nach Aufsprühen von 60 1 Pentan 1 h 35 gerührt. Nach dem Abfiltrieren wurde noch zweimal mit je 60 l Pentan gewaschen und der zurückbleibende Trägerkatalysator dann im N_2 -Strom getrocknet (2h bei 35-40°C Innentemperatur und sehr langsamen Rühren). Die Ausbeute betrug 34.8 kg Metallocen-Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 36.2 μ mol/g \Rightarrow Metallocen-Ausnutzung: 40 74%).

24.2: Polymerisation im kontinuierlichen Gasphasenverfahren

Der in Beispiel 24.1 hergestellte Metallocen-Trägerkatalysator 45 wurde für die kontinuierliche Propen-Homopolymerisation in einem vertikal durchmischten 800 l Gasphasenreaktor eingesetzt. Der Reaktor enthält ein Bett aus feinteiligem Polymerisat und wurde - WO 00/05277 PCT/EP99/04906

46

bei einem konstanten Ausstoß von 100 kg/h betrieben. Der Reaktordruck betrug 24 bar und die Reaktortemperatur 63°C. Als Putzalkyl wurden 300 mmol Triisobutylaluminium pro Stunde zugefahren (1-molare Lösung in Heptan). Außerdem wurden 18.8 l H₂ pro Stunde zudosiert. Es wurde ein Polymergries mit einer Schüttdichte von 470 g/l, einer mittleren Partikelgröße von davg. = 1.4 mm und 5.7w-% Partikel mit einem Durchmesser d > 2 mm erhalten (Polymerdaten: Tm: 147.7°C, [η]: 1.36 dl/g, MFI: 33.5 g/10′, X_L: 0.5w-%). Die Katalysatorproduktivität betrug 5.7 kg PP/g Katalysator.

10

15

- Beispiel V 1 belegt, daß bei zu geringem Volumen der Tränklösung kein vollständig beladener Katalysator erhältlich ist.
- Beispiele V 2 und V 3 belegen, daß das in der WO 94/28034 beschriebene Verfahren nur bei niedriger Beladung verfahrenstaugliche Katalysatoren liefert.
- Beispiel V 4 belegt, daß bei Begrenzung des Tränklösungsvolumen auf das verfügbare Porenvolumen keine hohen Beladungen realisierbar sind und der erhaltene Trägerkatalysator zudem eine vglsw. geringe Produktivität besitzt.
- Beispiel 9 vs. V 6 belegt die bessere Wirtschaftlichkeit des neuen Verfahrens gegenüber dem in der EP 295312 und WO 98/01481 beschriebenen.
 - Beispiel 7 belegt die Rezyklierbarkeit der gebrauchten Tränklösung
- Die Beispiele 10 und 11 belegen die unterschiedliche Beladung verschiedener Katalysatorpartikel und die Beeinflußbarkeit der Varianz der Beladungshöhenverteilung.
 - Die Beispiele 13 16 belegen die universelle Anwendbarkeit des beschriebenen Verfahrens
- 30 Die Beispiele 17 22 belegen die Eignung des beschriebenen Verfahrens für die Coträgerung unterschiedlicher Metallocene.

35

40

Patentansprüche

 Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen Trägerkatalysators oder einer metallhaltigen Trägerkatalysatorkomponente durch Tränkung einer Trägersubstanz mit einer Tränklösung, die die Metallkomponente enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Tränklösung die Trägersubstanz durchströmt.

10

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallkomponente eine Übergangsmetallverbindung ist.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß
 die Metallkomponente eine Organoübergangsmetallverbindung ist.
 - Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallkomponente eine Metallocenverbindung ist.

- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägersubstanz eine anorganische Verbindung ist.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeich net, daß das Volumen der Tränklösung größer als das dreifache Porenvolumen der verwendeten Trägersubstanz ist.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägersubstanz-Partikel während sie von der Tränklösung durchströmt werden praktisch in Ruhe sind.
 - Metallhaltiger Trägerkatalysator, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.
- 35 9. Metallhaltiger Trägerkatalysator mit einer asymmetrischen Beladungshöhenverteilung, dadurch gekennzeichnet, daß die Beladungshöhenverteilung eine Standardabweichung von mindestens 1 % des 1. Momentes der Verteilung aufweist, sowie eine Schiefe s, die die Bedingung s² > 0,0001 erfüllt.
- 10. Metallhaltiger Trägerkatalysator mit einer asymmetrischen Beladungshöhenverteilung, dadurch gekennzeichnet, daß die Beladungshöhenverteilung eine Standardabweichung von mindestens 1 % des 1. Moments der Verteilung aufweist, sowie eine Schiefe s, die die Bedingung s ≥ +0.01 erfüllt.

- WO 00/05277 PCT/EP99/04906

48

- 11. Metallhaltiger Trägerkatalysator nach den Ansprüchen 9 bis 10, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.
- 5 12. Verfahren zur Herstellung von Polymeren, welchen Monomeren mit C-C-Doppelbindung und/oder C-C-Dreifachbindung zugrunde liegen, durch Polymerisation dieser Monomeren in Gegenwart eines metallhaltigen Trägerkatalysators oder einer metallhaltigen Trägerkatalysatorkomponente, die erhältlich sind nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 7.
- 13. Verwendung eines metallhaltigen Trägerkatalysators oder einer metallhaltigen Trägerkatalysatorkomponente, die erhältlich sind nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 7 zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kovalenzbindungen oder Kohlenstoff-Heteroatom-Kovalenzbindungen.

20

25.

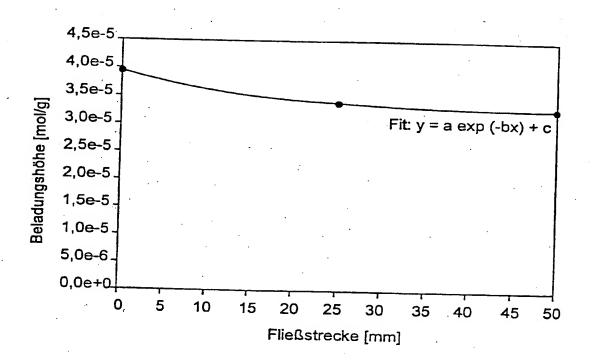
30

35

40

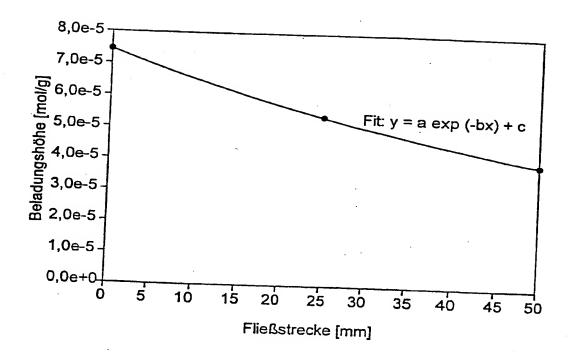
1/2

FIG.1



2/2

FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 99/04906

A 5: 15	2012-0	I	PCI/EP 9	9/04906 .
ÎPC 7	COBF4/02 COBF10/00 B01	J37/02		
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national	Classification and IPC	٠	
B. FIELD	S SEARCHED			
Minimum of IPC 7	documentation searched (classification system followed by cl	assification symbols)	`	
	COSF B01J			
Document	ation searched other than minimum documentation to the exte	ant that such documents are included	ded in the fields t	searched
Electronic	data base consulted during the international search (name of			
	3 me meneral section (name of	cala base and, where practical,	search terms use	g)
	;	•		
2 - 2 - 2 - 2 - 2				
Category *	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		-	·
	Chation of document, with indication, where appropriate, o	the relevant passages		Relevant to claim No.
X	WO 96 16093 A (EXXON CHEMICAL	PATENTS INC		1_0
	;HUECHST AG (DE)) 30 May 1996	(1996-05-30)		1-8, 11-13
	page 1, line 34 -page 2, line page 3, line 11 - line 17	· 7 .		20
	page 6, line 12 -page 7, line	25		
	page 9, line 11 - line 21	. 23		
	example 3			
	IIS 4 202 205 A (DOUGE TWO TO		ļ	
•	US 4 292 205 A (BOWES EMMERSO 29 September 1981 (1981-09-29	N)		1,5,8
-	claims 1,5,6,8	'		
	example 1			
	110 4 070 500 1 (00)			
	US 4 072 630 A (DOUGLAS WALTE)	R M)		1,2,5,7
	7 February 1978 (1978-02-07) example III		1	
		•	ł	
		-/		
		···		
	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family men	mbers are listed in	annex.
	egories of cited documents :	"T" Inter-decimant Atti		1
documen	nt defining the general state of the art which is not red to be of particular relevance	"T" later document published or priority date and no		
"earlier do	ocument but published on or after the interesting of	invention	e principie or theo	ory underlying the
documen	If which may throw doubte an advance of the control	"X" document of particular cannot be considered		
	cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified)	"Y" document of particular	sh wusu the doct	ment is taken alone
document other me	nt referring to an oral discincura use publishes as	document is combined	with one or more	intive step when the
documen	it published prior to the international filing date but in the priority date claimed	in the art.	on being obvious	to a person skilled
	dual completion of the international search	*& document member of the		
1 4	December 1999			P
	ailing address of the ISA	10/12/1999	 	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Authorized officer		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fischer, E	2	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No

C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	PCT/EP 99	/04906
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to all
(Relevant to claim No.
	EP 0 773 064 A (NESTE OY) 14 May 1997 (1997-05-14) example 2	:	1,2,5,7
1	example 2		-,-,-,,
1			
1			
1			
l	•		
		1	
		1	
	•		
		1	
	·		
		1	
		1	
		1	
		·	
			(i)
		1	-
1			
			,
ı			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intel onal Application No
PCT/EP 99/04906

Patent document cited in search repo		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9616093	A	30-05-1996	CN 1168680 A DE 69512533 D EP 0793678 A JP 10509762 T US 5625015 A US 5665665 A	24-12-1997 04-11-1999 10-09-1997 22-09-1998 29-04-1997 09-09-1997
US 4292205	Α	29-09-1981	NONE	
US 4072630	Α .	07-02-1978	NONE	
EP 0773064	Ą	14-05-1997	FI 98603 B JP 9262477 A	15-04-1997 07-10-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inti Tonales Aktenzeichen
PCT/EP 99/04906

A. KLAS	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		CT/EP 99/04906
IPK /	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08F4/02 C08F10/00 B01J3	37/02	
Nach der	Internationalen Patentklassifikation (IDV)		
B. RECH	Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationale ERCHIERTE GEBIETE	n Klassilikation und der IPK	
Recherchi	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationss	Name of the last o	
IPK 7	COBF BOIJ	ymbole (
Recherchie	erte aber nicht zum Mindontorüber für	111	
	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichunge	n, soweit diese unter die recherch	nierten Gebiete fallen
Während d	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbar	nk /Name des Detect	
		m (Hame der Darenbank und evi	I. verwendete Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Ang	John des in D. d. d. d.	
.,			Telle Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 16093 A (EXXON CHEMICAL P. ; HOECHST AG (DE))	ATENTS INC	1-8,
	30. Mai 1996 (1996-05-30)		11-13
-	Seite 1. Zeile 34 -Seite 2 70:	le 7	
	30100 3, Zelle 11 - /aila 17		
	Seite 6, Zeile 12 -Seite 7, Zei Seite 9, Zeile 11 - Zeile 21	le 25	
	Beispiel 3		
(US 4 292 205 A (BOWES EMMERSON)		
	23. September 1981 (1981-09-20)	•	1,5,8
·	Ansprüche 1,5,6,8 Beispiel 1	·	
	US 4 072 630 A (DOUGLAS WALTER M		
	/· repruar 19/8 (1978-02-07))	1,2,5,7
	Beispiel III		
		,	
		-/	
Weitere	Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nen	X Siehe Anhang Patentta	milie
	ategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"T" Spätere Veröffentlichus-	
	chung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung night kallidian	and worden ist the wit det
Anmeided	turnent, das jedoch erst am oder nach dem internationalen aturn veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist	at Fritzips oder der ihr zugrundeliegenden
anderen in	hung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer n Recherchenbaricht ennenste Veröffen	kann allein aufgrund dieser	erer Bedeutung; die beanspruchte Erlindun Veröffentlichung nicht als neu oder auf
soll oder d ausgeführt	ie aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung von honne	nend betrachlet Malden
eine Benut	zung eine Ausstall und und eine Onenbarung,	Veröffentlichungen dieses K	chung mit einer oder mehreren anderen
dem beans	spruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden im	diese Verbindung für einen F & Veröffentlichung, die Mitglied	achment penaling gebracht wird und
um des Abso	chlusses der internationalen Aecherche	Absendedatum des internation	onalen Recherchenherichte
1. [Dezember 1999		
e und Posta	nschrift der Internationalen Bechembenbehörde	10/12/1999	
i	NL - 2280 HV Riswill P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bedienstete	f
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, =ax: (+31-70) 340-3016	Fischer D	
	0 (Bian 2) (Juli 1992)	Fischer, B	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktonzeichen
PCT/EP 99/04906

Kategorie*	Rung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	PCT/EP 99	
raiogone	Bezeichnung der Veröttentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	nden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 773 064 A (NESTE OY) 14. Mai 1997 (1997-05-14) Beispiel 2		1,2,5,7
		i	
. •		÷	
		-	
		5.	
		:	
			•
-		·	
	,		·

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

் Angaben zu Veröffentlichun.தசி, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte phates Aktenzeichen
PCT/EP 99/04906

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 961609	93 A	30-05-1996	CN 1168680 DE 69512533 EP 0793678 JP 10509762 US 5625015 US 5665665	A 24-12-1997 D 04-11-1999 A 10-09-1997 T 22-09-1998 A 29-04-1997
US 429220	5 A	29-09-1981	KEINE	
US 407263	0 д	07-02-1978	KEINE	
EP 077306	4 A	14-05-1997	FI 98603 JP 9262477	

Formblett PCT/ISA/210 (Annang Patentiamilie)(Juli 1992)

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☑ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☑ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER.

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)